UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KINETIK DER ELEKTROCHEMISCHEN BILDUNG UND REDUKTION VON PLATINOXIDSCHICHTEN

Berlin 1966

von

Walter Schultze

Untersuchungen über die Kinetik der elektrochemischen Bildung und Reduktion von Platinoxidschichten

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Schultze
aus Jena

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung : 2.2.1966

Tag der Promotion : 18.2.1966

Gutachter: Prof.Dr.K.J.Vetter

Prof.Dr.I.N.Stranski

Diese Arbeit wurde im Institut
für Physikalische Chemie der
Freien Universität Berlin unter
der Anleitung von Herrn Prof.
Dr.K.J.Vetter angefertigt.
Ich bin Herrn Prof.Dr.K.J.Vetter
für seine Anregungen, sein ständiges
Interesse an dem Verlauf der Arbeit
und zahlreiche klärende Diskussionen
zu tiefem Dank verpflichtet.

Herrn E.Gierke danke ich für die
sorgfältige Durchführung längerer
Meßserien.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	5
11.	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	5
111.	Ladekurven	6
112.	Potentiostatische Messungen	7
113.	Monoschicht, Bedeckungsgrad, Rauhigkeitsfaktor	7
114.	Die anodischen und kathodischen Lademengen	9
12.	Nachweis der Deckschicht mit anderen Methoden	9
13.	Thermodynamische Daten	10
14.	Die Struktur der Deckschicht	11
15.	Die Chemisorption des Sauerstoffes aus der Gasphase	13
16.	Kinetische Probleme	14
161.	Der Einfluß des Potentials	15
162.	Der Einfluß des Bedeckungsgrades	15
163.	Der Einfluß des pH-Wertes	16
164.	Der Temperatureinfluß	16
165.	Der Zeiteinfluß	16
166.	Die Adsorption von Anionen	16
167.	Der Einfluß der Kristallflächen	17
168.	Die Reduktion der Deckschicht	19
17.	Problemstellung	19
2.	Experimenteller Teil	20
21.	Die Versuchsanordnung	20
211.	Die Elektroden	20
212.	Die Elektrolytlösungen	21
213.	Die Meßzelle	22
214.	Die elektrische Meßanordnung	24
22.	Ladekurven unter verschiedenen Bedingungen	28
221.	Vorbehandlung der Elektroden	28
222.	Kathodische Ladekurven nach partieller Oxydation	30
223.	Anodische Ladekurven nach partieller Reduktion einer Monoschicht	33
224.	Stromdichteabhängigkeit der Ladekurven	36
225.	Ladekurven nach anodischen Impulsen hoher Stromdichte	39

	Seite
23. Galvanostatische Einschaltmessungen	41
231. Berechnung des Potentialverlaufs beim Einschaltvorgang	42
232. Auswertung der Einschaltmessungen	45
233. Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential und Bedeckungsgrad	50
234. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom pH-Wert	53
235. Austauschstromdichten und Gleichgewichtspotentiale	59
24. Die Überspannung bei Variation der Stromdichte um den Faktor 10	61
25. Ausschaltmessungen	63
26. Potentiostatische Messungen	68
27. Messungen zum Zeiteinfluß	75
28. Messungen an Gold- und Palladiumelektroden	78
31. Zusammenfassung der Meßergebnisse	81
311. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential	81
312. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Bedekkungsgrad	83
313. Der Einfluß des pH-Wertes	84
314. Der Einfluß der Zeit	84
315. Der Einfluß der Kristallflächen	84
316. Die Gleichung für die Stromdichte	84
32. Diskussion der Meßergebnisse	85
321. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential	85
322. Der Einfluß des Bedeckungsgrades	86
323. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom pH-Wert	89
324. Deutung der pH-Abhängigkeit durch ein vorgelagertes Gleichgewicht	92
325. Die Felddissoziation in der Doppelschicht	101
326. Der Einfluß der Kristallflächen	106
33. Zusammenfassung	108
Literaturverzeichnis	110
Verzeichnis der verwandten Abkürzungen	114

1. Einleitung

Sauerstoffhaltige Deckschichten auf Edelmetallen sind seit der Arbeit von Bowden (1) Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Das erklärt sich durch die Beteiligung dieser Deckschichten an der Sauerstoffentwicklung (2,3), durch ihre Bedeutung für die Theorie der Passivität und durch die Beeinflussung von Redoxreaktionen.
Im Gegensatz zur früheren Auffassung dieser Schichten als Sauerstoffadsorptionsschichten wird heute allgemein von Oxidschichten gesprochen, jedoch sind auch Chemisorptionsschichten zu diskutieren. Exakte Untersuchungen über den Zustand der Deckschichten stehen noch aus. Desgleichen ist die Kinetik der Bildung und Reduktion nur in groben Zügen bekannt (Vetter u. Berndt (4)). Eine Übersicht über die Problematik der Deckschichten ist von Vetter (5) und Young (6) gegeben worden.
Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit der Kinetik der Deckschichtbildung und -reduktion am Platin als dem in diesem Zusammenhang wichtigsten und am besten untersuchten Edelmetall. Vergleichsmessungen am Gold und Palladium bestätigen die Ähnlichkeit der Kinetik.

11. Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der Elektrodenkinetik stehen dem Elektrochemiker die verschiedensten Methoden mit Gleich- und Wechselstrom zur Verfügung. Im vorliegenden Falle können Wechselstrommessungen jedoch nicht zur Aufklärung der Elektrodenkinetik beitragen, da der Durchtrittswiderstand stets wesentlich größer als der kapazitive Widerstand der parallel zu ihm liegenden Doppelschichtkapazität und damit der Messung unzugänglich ist. Dagegen können Gleichstrommethoden vorteilhaft angewandt werden.

111. Ladekurven

Von den beiden Untersuchungsmethoden mit Gleichstrom - der galvanostatischen und der potentiostatischen - ist die galvanostatische hier besonders vorteilhaft, weil die Bildungs- bzw. Reduktionsgeschwindigkeit der Schicht konstant ist und der Bedeckungsgrad somit eine lineare Funktion der Zeit wird. Natürlich sind jegliche Nebenreaktionen auszuschließen. Daher wird stets in Lösungen gearbeitet, die frei von Sauerstoff, Wasserstoff und anderen Depolarisatoren sind. Hält man nun den Strom konstant und mißt das Potential ε der Platinelektrode als Funktion der Zeit, so erhält man sogenannte Ladekurven (LK), wie sie von zahlreichen Autoren untersucht worden sind (4,7-16. Zusammenfassung der älteren Literatur in 4).

Eine typische LK, aufgenommen in ln H_2SO_4, ist in Abb.1 gezeigt. Ausgehend vom Wasserstoffpotential wird bei anodischer Polarisation (Index a) zunächst Wasserstoff oxydiert, wobei das Potential linear mit der Zeit bzw. der Coulombzahl ansteigt. Nach Verbrauch der Coulombmenge $_aQ_H$ steigt das Potential steil an. Der Strom wird hier lediglich zur Umladung der Doppelschichtkapazität verbraucht. Dann folgt wieder ein langsamer, etwa linearer Potentialanstieg, der für die Deckschichtbildung charakteristisch ist. Dazu wird die Elektrizitätsmenge $_aQ_O$ verbraucht. Anschließend beginnt die Sauerstoffentwicklung, und nur ein kleiner Teil des Stromes wird noch zum weiteren Schichtaufbau verwandt. Bei nachfolgender

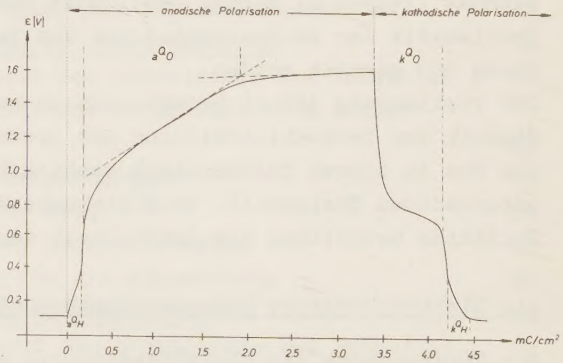


Abb.1: Anodische und kathodische Ladekurve in ln Schwefelsäure $i=10\mu A/cm^2$

kathodischer Polarisation (Index k) wird zunächst die Doppelschicht umgeladen. Erst bei negativeren Potentialen wird die Deckschicht unter Verbrauch von $_kQ_O$ reduziert. Nach relativ schneller Potentialänderung folgt wieder eine langsame, die durch die Bildung der Wasserstoffchemisorptionsschicht bedingt ist (Elektrizitätsmenge $_kQ_H$). Da die Doppelschichtkapazität mit 20-50µF/cm^2 sehr klein ist im Vergleich zu der durch die Deckschichtbildung bedingten Pseudokapazität von 2-4mF/cm^2, werden im folgenden die zur Umladung der Doppelschichtkapazität notwendigen Elektrizitätsmengen vernachlässigt.
Im Gegensatz zu den vielfach untersuchten LKK liegen Messungen des Potentialverlaufs bei Stromänderung - mit Ausnahme der qualitativen Messungen von Vetter u. Berndt (4) - nicht vor.

112. Potentiostatische Messungen

Ähnliche Ergebnisse erhält man durch Anwendung der quasistationären potentiostatischen Dreiecksmethode, bei der der Strom als Funktion der Zeit bei konstanter Spannungsänderungsgeschwindigkeit gemessen wird (16,17). Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist, daß der Bedeckungsgrad nur durch Integration der Strom-Zeit-Kurven erhalten werden kann. Daher wurde auf derartige Messungen verzichtet. Vorteilhaft sind dagegen potentiostatische Messungen, bei denen der Bedeckungsgrad als Funktion der Zeit ermittelt wird (Abschnitt 26). Derartige Messungen sind bisher nur in einem kleinen Zeit- und Potentialbereich durchgeführt worden (8,9,18-21), so daß eine quantitative Auswertung unmöglich war.

113. Monoschicht, Bedeckungsgrad, Rauhigkeitsfaktor

Im allgemeinen wird angenommen, daß die Sauerstoffentwicklung gerade nach der Bildung einer monoatomaren Bedeckung mit Sauerstoff einsetzt.Mit Hilfe dieser Annahme kann der Bedeckungsgrad Θ durch Bezug beliebiger anodischer oder kathodischer Lademengen auf die der Monoschicht

$$\Theta = {}_aQ/{}_aQ_{mono} = {}_kQ/{}_kQ_{mono}$$

definiert und gemessen werden. Allerdings darf wegen zahlreicher Einschränkungen dieser Bedeckungsgrad nicht als absolute, sondern nur als relative Größe betrachtet werden.

Noch ungenauer ist der Oberflächenfaktor, der unter 2 weiteren Voraussetzungen berechnet wird:

a) Auf jedem Platinatom der Oberfläche kann ein Sauerstoffatom unter Abgabe von 2 Elektronen abgeschieden werden. (Das ist rein geometrisch möglich, solange die Deckschicht nicht hydratisiert ist, da der Radius des Sauerstoffatoms mit 1,32-1,4Å (22) etwa gleich dem Radius des Platinatoms mit 1,38Å (23) ist.)

b) Die Elektrizitätsmenge ${}_aQ_o$ wird vollständig zum Aufbau der Monoschicht verbraucht. Nebenreaktionen laufen nicht ab.

Die Voraussetzung a) bringt schon eine erhebliche Unsicherheit mit sich, da die Oberflächendichte auf den Kristallflächen unterschiedlich ist. Für das kubisch flächenzentrierte Gitter des Platins ergeben sich mit der Gitterkonstanten a_o=3,92Å (8)

für die 100-Fläche	$1{,}3 \cdot 10^{15}$	Atome/cm^2
" " 110- "	$0{,}92 \cdot 10^{15}$	" "
" " 111- "	$1{,}5 \cdot 10^{15}$	" "

Da die tatsächliche Verteilung der Oberfläche auf die wichtigsten Kristallflächen - nach (8) sind das die 110- und 111-Fläche - unbekannt ist, muß man sich mit einem Mittelwert von $1{,}2 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm^2 begnügen, der mit einem großen Fehler belastet ist. Eine weitere Unsicherheit resultiert aus dem unbekannten Oxidationsgrad, der hier mit 1 angenommen wird. Dagegen resultiert aus BET-Messungen von Mayell u. Langer (10) am platinierten Platin, daß bei beginnender Sauerstoffentwicklung (ε=1,54V) bereits 2 Sauerstoffatome auf ein Platinatom kommen.

Rechnet man mit einem Oxydationsgrad 1 und der oben angegebenen Oberflächendichte, erhält man für die Bildung einer Monoschicht eine Elektrizitätsmenge von 0,385mC/cm^2. Der

Vergleich mit den experimentellen Werten von 1-2mC/cm^2 liefert dann Oberflächenfaktoren von 2,5-5, während sich beim Oxydationsgrad 2 Faktoren von 1,2-2,5 ergeben. Da bisher nicht entschieden werden kann, welches Oxid am glatten Platin vorliegt und wie die genaue Oberflächendichte des Platins ist, stellt der Oberflächenfaktor eine höchst unzuverlässige Größe dar.

114. Die anodischen und kathodischen Lademengen

Die anodischen und kathodischen Lademengen stimmen im allgemeinen nicht überein. Vetter und Berndt (4) fanden am Platin ${}_aQ_O = 1{,}55 \cdot {}_kQ_O$, was durch andere Autoren (9,13) bestätigt wurde. Dagegen fanden Mayell u. Langer (10) ${}_aQ_O = {}_kQ_O$. Die Differenz der Lademengen wird dadurch gedeutet, daß der Sauerstoff kathodisch nur bis zur Stufe des H_2O_2 reduziert wird (4). Laitinen und Enke (8) rechnen dagegen mit einer Diffusion des Sauerstoffs entlang der Korngrenzen ins Innere des Platins, während kathodisch nur oberflächlich adsorbierter Sauerstoff reduziert wird. Enke u.a. (9) schließlich nehmen ein schwer reduzierbares Zwischenprodukt an. Weiterhin könnte die Korrosion des Platins, die in anderen Lösungsmitteln bekannt ist (24-28), zu einer Erhöhung der anodischen Lademenge führen. Wieweit Platin auch in Schwefelsäure während einer LK in Lösung geht, ist bisher noch nicht gemessen worden. Potentiostatisch ließ sich keine Korrosion nachweisen (4).

12. Nachweis der Deckschicht mit anderen Methoden

Die anodische Bildung einer Deckschicht, auf die bislang nur aus elektrochemischen Daten geschlossen werden konnte, ist neuerdings auch mit anderen Methoden verifiziert worden. Koch (29) wies im Reflexionsspektrum einer Platinelektrode eine Absorption nach, die mit dem potentiostatisch vorgegebenen Potential steigt. Aus der Lage des Absorptionsmaximums bei 3500Å ist auf eine Bindungsenergie von 80kcal/Mol zu schließen, die mit der elektrochemisch berechneten Bildungsenergie des PtO zusammenfällt. Bockris

u.a. (30) haben die Schichtdicke ellipsometrisch gemessen. Dabei fanden sie eine Proportionalität zwischen Schichtdicke und dem galvanostatisch ermittelten Bedeckungsgrad. Aus den Messungen wird auf ein Oxid geschlossen, da andernfalls ein ellipsometrischer Nachweis der Schicht nicht möglich ist.
Anson und Lingane (31) lösten die Deckschicht stromlos in HCl und wiesen spektralanalytisch in der Lösung Pt^{2+} und Pt^{4+} nach. Demnach muß der Sauerstoff chemisch gebunden sein. Der Schluß der Autoren auf eine Oxidschicht scheint aber verfrüht, da per definitionem auch eine Chemisorptionsschicht chemisch gebundenen Sauerstoff enthält.

Die Deckschicht zeigt auch einen großen Einfluß auf Redoxreaktionen (32-45). Diese werden entweder gehemmt, wie z.B. die Wasserstoffoxydation, oder beschleunigt. Für die Hemmung ist wohl ausschließlich die Blockade reaktionsfähiger Oberflächenplätze zu diskutieren, da die Elektronenleitfähigkeit dieser dünnen Schichten infolge des Tunneleffektes ausreichend ist, selbst wenn das massive Oxid geringe Leitfähigkeit zeigt. Auch die Sauerstoffentwicklung ist nur bei guter Elektronenleitfähigkeit möglich. Die Beschleunigung von Redoxreaktionen ist nach Davis (45) durch Brückenbildung unter Beteiligung des Deckschichtsauerstoffes zu deuten.
Ferner tritt bei potentiostatischer Belastung eine wesentliche Stromerhöhung auf, wenn die Deckschicht abgeschabt wird (14). Da bei diesem Verfahren kapazitive und Faradaysche Ströme nicht getrennt werden können, ist es von geringer Aussagekraft.

13. Thermodynamische Daten

Die Potentiale der Platin/Platinoxidelektroden sind von Lorenz und Spielmann (46) und Grube (47) gemessen worden. Sie betragen für die Elektroden

Pt/PtO	0,98V
PtO/PtO_2	1,1V
PtO_2/PtO_3	1,5V.

Wie Giner (11) ausführlich darlegt, sind diese Daten höchst unzuverlässig. Die Werte der Bildungsenthalpien (ΔG=-68,2kcal und ΔH=-87,2kcal/Mol (48)) lassen hier auch keine Berechnung zu, da sie aus den elektrochemischen Daten berechnet worden sind. Ein Bezug der LK-Potentiale auf diese unsicheren Oxidelektrodenpotentiale, der vielfach vorgenommen wird, erscheint daher vorschnell, zumal fraglich ist, wieweit diese an massiven Elektroden gemessenen Potentiale Bedeutung für monomolekulare Chemisorptions- bzw. Oxidschichten haben.
Die Stabilität der Oxide hängt vom Metall- bzw. Sauerstoffüberschuß ab. Im ersten Fall ist PtO und im zweiten Fall PtO_2 stabil. Das noch etwas problematische PtO_3 ist instabil. (Lange und Rädlein (49)).
Ebenso unsicher wie die Oxidelektrodenpotentiale ist auch das Normalpotential der Platinelektrode mit der Reaktion

$$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e^-,$$

das mit 1,2V (50) angegeben wird. Da auch die Löslichkeitsprodukte der Oxide unbekannt sind, läßt sich auch von dieser Seite her keine genauere Aussage über die Potentiale machen, bei denen die Oxidbildung thermodynamisch möglich wird.
Immerhin ist zumindestens im oberen Teil der anodischen LK, der weit oberhalb von 1V verläuft, thermodynamisch mit Oxidbildung zu rechnen. In diesem Bereich wäre natürlich auch die Sauerstoffentwicklung (Potential der Sauerstoffelektrode 1,23V) möglich, die ja aber tatsächlich erst bei viel höheren Potentialen einsetzt.

14. Die Struktur der Deckschicht

Über die Struktur der Deckschicht gibt es verschiedene Hypothesen. In Frage kommen

a) eine Adsorptionsschicht, in der zwischen Platin und Sauerstoff nur van der Waalssche Kräfte wirken. Der Sauerstoff liegt als O_2 vor.
b) Eine Chemisorptionsschicht ist durch zusätzliche chemische (homöopolare oder heteropolare) Kräfte zwischen Platin und Sauerstoff ausgezeichnet, wobei das Sauer-

stoffmolekül entweder als Ó-Ó gebunden oder aber in die Atome aufgespalten wird. Die Platinatome bleiben an ihren ursprünglichen Plätzen.

c) Eine Oxidschicht entsteht, wenn die Platinatome bzw. -Ionen beweglich werden und Plätze zwischen den Sauerstoffionen einnehmen, wie es auch im kompakten Oxid der Fall ist. Der Unterschied zur Chemisorptionsschicht ist am stärksten auf der 111-Fläche ausgeprägt, während auf der 110-Fläche auch bei reiner Chemisorption die Platinionen zwischen den Sauerstoffionen liegen (vgl.Abb.2).

Zur Zeit wird auf Grund der Arbeiten von Anson u.Lingane (31) und Breiter u. Kennel (51) allgemein eine Oxidschicht angenommen. Gegen eine Adsorptionsschicht sprechen dabei vor allem die geringe Desorptionsgeschwindigkeit entsprechend einer hohen Bindungsfestigkeit und die sehr unterschiedliche Lage der Deckschichtpotentiale an verschiedenen Edelmetallen (vgl. Abschnitt 28). Ferner kann an dickeren Schichten gezeigt werden, daß Sauerstoff aus der Lösung leichter reduziert wird als die Schicht (41,42). Wesentlich schwieriger ist die Unterscheidung zwischen Chemisorptions- und Oxidschicht. Für die letztere spricht, daß nach Reduktion der Deckschicht zunächst verstärkt Wasserstoff adsorbiert wird. Langsam geht die Wasserstoffbedeckung zurück (51,52). Dieser Effekt wird mit einer Aufrauhung der Elektrodenoberfläche erklärt, die nur bei Reduktion eines Oxids, nicht aber einer Chemisorptionsschicht, eintreten kann. Allerdings können keine Aussagen darüber gemacht werden, ob die gesamte Deckschicht Oxidstruktur hat.

Nach (31) liegt das Platin zwei- und vierfach positiv geladen vor entsprechend den Oxiden PtO und PtO_2. Das deckt sich mit den Angaben von Mayell u.Langer (10), die mit vierwertigem Platin rechnen. Über den Hydratationsgrad können keine Angaben gemacht werden. Die Elektrodenbruttoreaktionen sind also

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^-$$

und

$$Pt + 2H_2O \rightleftharpoons PtO_2 + 4H^+ + 4e^- ,$$

wobei mit PtO und PtO_2 sowohl Oxid- als auch Chemisorptionsschichten mit beliebigem Hydratationsgrad gemeint sind. Die Beteiligung von OH^--Ionen statt des Wassers ist in der Bruttoreaktion gleichwertig, bei der Diskussion der Teilreaktionen muß aber zwischen diesen möglichen Reaktionen unterschieden werden. Ferner muß dabei berücksichtigt werden, daß beliebige Deckschichtstrukturen als instabile Zwischenprodukte auftreten können, die sich erst allmählich in die oben angegebenen Oxide umwandeln.

15. Die Chemisorption des Sauerstoffes aus der Gasphase

Häufig werden die Chemisorptionsschichten, die auf Platin bei Berührung mit Sauerstoff gebildet werden, mit den elektrolytisch erzeugten Deckschichten verglichen (53,54). Hier soll nur auf die wichtigsten Arbeiten hingewiesen werden (Zusammenfassung s. (55)).

Der Sauerstoff wird bis zur Bildung einer Monoschicht schnell mit etwa konstanter Geschwindigkeit chemisorbiert, dann wird nur noch wenig aufgenommen (56). Bei höherer Temperatur wird mehr aufgenommen (56-59).

Die Chemisorptionsenthalpie beträgt am glatten Platin nach Rideal u.a. (60) ca 82kcal/Mol.

Messungen über die Abhängigkeit der Chemisorptionsenthalpie vom Bedeckungsgrad liegen nur für das platinierte Platin vor. Nach Aston u.a. (61) ist sie für mittlere Bedeckungsgrade ($0,1<\theta<0,9$) konstant, nach Angaben anderer Autoren schwankt sie (55).

Der chemisorbierte Sauerstoff ruft eine Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit von 1,19eV hervor (62,63), vgl. auch (54), er hat also ein erhebliches Dipolmoment.

Der Übergang der Chemisorptionsschicht in eine Oxidschicht wird diskutiert (57,64), Messungen liegen aber nicht vor.

Kathodische LK nach der Chemisorption aus der Gasphase ähneln denen nach anodischer Polarisation (58,59).

Insgesamt läßt sich feststellen, daß diese Chemisorptionsvorgänge nur bedingt mit den elektrochemischen Prozessen vergleichbar sind, wie z.B. der geringe Einfluß des Bedeckungsgrades auf die Sorptionsgeschwindigkeit zeigt. Analogieschlüsse sind also nicht statthaft.

16. Kinetische Probleme

Über die Kinetik der Deckschichtbildung und -reduktion liegen bisher nur wenig Untersuchungen vor. Zunächst sollen die möglichen Teilreaktionen und im Anschluß daran die Faktoren diskutiert werden, die die Geschwindigkeit der Reaktionen beeinflussen. Im Unterschied zur Bruttoreaktion muß nun zwischen OH'-Ionen und Wassermolekeln scharf unterschieden werden, ebenso ergeben sich durch Berücksichtigung von Zwischenprodukten mit anderem Hydratationsgrad und durch den Übergang der Chemisorptionsschicht in eine Oxidschicht weitere Teilreaktionen:

(1) $H_2O + Pt \longrightarrow Pt(OH) + H^+ + e^-$
(2) $OH' + Pt \longrightarrow Pt(OH) + e^-$
(3) $Pt(OH) + OH' \longrightarrow Pt(OH)_2 + e^-$
(4) $Pt(OH) + OH' \longrightarrow PtO_{chem.} + H_2O + e^-$
(5) $Pt(OH) + H_2O \longrightarrow Pt(OH)_2 + H^+ + e^-$
(6) $Pt(OH) + H_2O \longrightarrow PtO_{chem.} + H_3O^+ + e^-$
(7) $2\,Pt(OH) \longrightarrow PtO_{chem.} + Pt + H_2O$
(8) $Pt(OH)_2 \longrightarrow PtO_{chem.} + H_2O$
(9) $PtO_{chem.} \longrightarrow PtO_{ox}$

Entsprechende Reaktionsgleichungen lassen sich für die Oxydation des PtO zum PtO_2 formulieren.
Die Reaktionen (1) bis (6) sind Durchtrittsreaktionen und daher potentialabhängig, während die Reaktionen (7) bis (9) als chemische Reaktionen potentialunabhängig sind.

Die kathodische Reaktion kann in einer Umkehr der Reaktionen (1) bis (6) bestehen oder direkt vom Oxid ausgehen:

(10) $PtO_{ox} + H^+ + e^- \longrightarrow Pt(OH)$
(11) $PtO_{ox} + H_2O + e^- \longrightarrow Pt(OH) + OH'$

Die weitere Reduktion des Pt(OH) würde über die Reaktionen (1) oder (2) laufen. Dabei ist es aber möglich, daß der

Zustand des Pt(OH) in (10) nicht mit dem des chemisorbierten Pt(OH) in (1) übereinstimmt und daß daher für diese Reaktionen wieder andere Beziehungen gelten.
Eine eingehendere Diskussion wird erst am Schluß der Arbeit auf Grund des experimentellen Materials folgen.
Unabhängig von der Frage, welche dieser Teilreaktionen gehemmt ist, sollen jetzt noch die Größen diskutiert werden, die die Deckschichtkinetik beeinflussen.
Nach unserer Kenntnis der Chemisorptionskinetik und der speziellen Arbeiten über die Deckschichten müssen wir annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, hier repräsentiert durch die Stromdichte i, eine Funktion folgender Größe ist:

$$i = f(\varepsilon, \theta, pH, T, Zeit, Adsorption, Kristallfläche)$$

Das soll zunächst für die anodische Teilstromdichte besprochen werden.

161. Der Einfluß des Potentials ε ergibt sich nach Eyring u.a.(65) durch die Erniedrigung der freien Aktivierungsenthalpie. Experimentell bestätigt wurde der Potentialeinfluß durch Salkind u.Erschler (66) und Vetter u.Berndt in einem kleinen Stromdichteintervall. Beide Autorengruppen nehmen die Gültigkeit einer Tafelschen Gleichung

$$\varepsilon = a + b \cdot \log i \quad \text{bzw.} \quad i_+ = k_+ \cdot \exp(\varepsilon \cdot 2{,}3/b) \qquad (161.1)$$

an, die sich bei reiner Durchtrittsüberspannung ergibt. Die Konstante a ist ein Maß für die Austauschstromdichte, der b-Faktor $b = \frac{2{,}3RT}{\alpha z F}$ enthält neben der Anzahl der ausgetauschten Elektronen z noch den Durchtrittsfaktor α. Näheres s.Vetter (5).

162. Der Einfluß des Bedeckungsgrades wird von Salkind u. Erschler (66) und Enke u.a.(9) diskutiert. Es wird eine exponentielle Abhängigkeit

$$i_+ = k_+ \cdot \exp(-k_1 \theta) \qquad (162.1)$$

angenommen, die bei Gültigkeit von Gl.(161.1) aus dem linearen Verlauf der anodischen LK folgt. Gl.(162.1) kann, wie in Abschnitt 322 gezeigt wird, durch Wechselwirkung der chemisorbierten Moleküle untereinander gedeutet werden.

163. Der Einfluß des pH-Wertes ist von Vetter u.Berndt (4) ausführlich untersucht worden. Für gleiche Bedeckungsgrade und gleiche Stromdichten verschiebt sich das Potential der anodischen LK um 60-100mV/pH-Einheit. Das bedeutet, daß die anodische Reaktion entweder durch die Konzentration der OH'-Ionen oder ein pH-abhängiges Gleichgewicht bestimmt wird. Die genaue Bestimmung der Reaktionsordnung war noch nicht möglich, weil der b-Faktor unbekannt war (vgl.Abschnitt 234).

164. Der Temperatureinfluß auf die Gestalt der LK ist von Hickling (67) qualitativ untersucht worden. Mit zunehmender Temperatur werden die anodischen und kathodischen LKK etwas flacher und rücken etwas näher zusammen. Der irreversible Charakter der Lk bleibt aber erhalten.

165. Der Zeiteinfluß auf die Deckschichtkinetik ist von Salkind und Erschler (66) und Anson u.Lingane (31) diskutiert worden. Beide Autorengruppen stellen fest, daß mit zunehmender Zeit die PtO-Bindung fester wird. Der Zeiteinfluß könnte darin bestehen, daß gemäß Reaktion (9) eine stabilere Oxidschicht gebildet wird, oder daß durch Oberflächendiffusion Sauerstoffatome aus energiereicheren in energieärmere Lagen gelangen. Exakte Messungen über den Einfluß der Zeit liegen noch nicht vor.

166. Die Adsorption von Anionen in der Doppelschicht steht mit der Deckschichtbildung in engem Zusammenhang (35,58,66, 68-77), allerdings gibt es nur wenige quantitative Untersuchungen.
Balaschowa (68) und Frumkin u.a. (72,73) fanden, daß die Deckschichtbildung zunächst von einer Desorption der Sulfationen begleitet wird. Erst bei mittleren Bedeckungsgraden findet wieder eine Zunahme der Sulfatadsorption statt.
Eine sauerstoffhaltige Deckschicht setzt die Adsorptionsgeschwindigkeit von Sulfat-, Chlorid- und anderen Anionen herab (77). Der Einfluß der Adsorption nimmt in der Reihen-

folge

$$ClO_4', SO_4'', Cl', J', HS', CN'$$

stark zu.

Am besten untersucht ist, wie oben erwähnt, der Adsorptionseinfluß der Sulfationen, der relativ gering ist. Daher erfolgten in dieser Arbeit auch alle Messungen in sulfathaltigem Elektrolyten. Allerdings blieb unbekannt, wie sich die Adsorption bei potentiostatischen Messungen ändert und inwieweit Adsorption und Desorption die galvanostatischen Einschaltmessungen in den z.T. sehr kurzen Meßzeiten beeinflussen. Der Adsorptionseinfluß wurde hier nicht weiter untersucht, weil Adsorptionsmessungen am glatten Platin und in den erforderlichen kurzen Zeiten nicht durchführbar sind.

Es sei noch vermerkt, daß die Flächendichte der Sulfationen im Vergleich zur Belegung mit Sauerstoff (ca.$1{,}2 \cdot 10^{15}$ Atome/cm^2) gering ist: bei einer Potentialdifferenz von 1V gegenüber dem elektrokapillaren Maximum (für Platin ca.0,2V (5)) ergibt sich bei einer Doppelschichtkapazität von 20µF/cm^2 eine Dichte von $6 \cdot 10^{13}$ SO_4''-Ionen/cm^2. Die tatsächliche Konzentration ist wegen der Sulfatdesorption noch etwas geringer.

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Adsorptionsmessungen wird bei Impedanzmessungen (8,9,16,18,21,33,70) mit beginnender Deckschichtbildung eine Erhöhung der Doppelschichtkapazität festgestellt. Bei höheren Bedeckungsgraden fällt sie etwas ab. Daraus muß geschlossen werden, daß an der Umladung der Doppelschicht auch Sauerstoffdipole beteiligt sind, deren negatives Ende zur Lösung gerichtet ist (72).

167. Der Einfluß der Kristallflächen auf die Deckschichtbildung ist bisher noch nicht diskutiert worden. Aus der Theorie der Chemisorption und Messungen insbesondere am Wolfram ist ein solcher Einfluß jedoch bekannt (78,79). Der Einfluß der Kristallfläche ergibt sich dadurch, daß die Metallatome auf den verschiedenen Flächen in unterschiedlicher Bindung vorliegen. Mit der Zahl der nächsten Nachbarn ändert sich die Bindungshybridisierung und damit

der d-Charakter der Bindung. Die energetischen Effekte ändern sich beträchtlich (79,80). In Abb.2 sind die Verhältnisse am Platin veranschaulicht. Die Platinatome sind mit einem Radius von 1,38Å gezeichnet. Für die Chemisorptionsschicht sind die Radien der zweiwertigen Platinionen mit 1,12Å (81) und die der Sauerstoffionen mit 1,35Å (22) angenommen. Die Sauerstoffionen werden die Lagen einnehmen, in der sie von einer größtmöglichen Anzahl von Platinionen umgeben sind. Man sieht aus Abb.2, daß sich auch die Positionen der chemisorbierten Sauerstoffionen auf den einzelnen Flächen grundlegend unterscheiden. Während auf der 111-Fläche eine Schicht Platinionen einer Schicht Sauerstoffionen gegenübersteht, liegt auf der 110-Fläche schon eine mehr oxidartige Struktur vor.

Ein Hinweis auf derartige Unterschiede liegt von Bagotzki vor, der bei der Reduktion der Deckschicht unter bestimmten Bedingungen zwei Arten von Deckschichtsauerstoff unterscheidet (19). Messungen an Platineinkristallen liegen bisher nur für die Wasserstoffelektrode von Will (82) vor, der deutliche Unterschiede an den einzelnen Flächen fand.

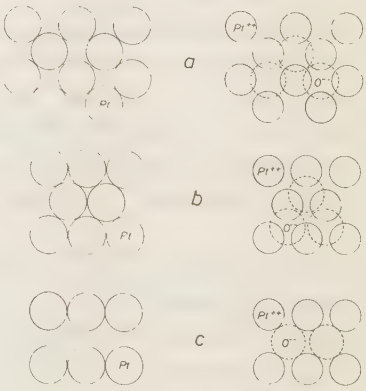


Abb.2: Schematische Zeichnung der unbedeckten und der mit Sauerstoff bedeckten Kristallflächen.
a) 100-Fläche
b) 111-Fläche
c) 110-Fläche
Ausgezogene Kreise=Platin
Unterbrochene " =Sauerstoff.

168. Die Reduktion der Deckschicht ist durch ähnliche Funktionen bestimmt wie die Bildung. Untersuchungen liegen vor über die Potentialabhängigkeit (66), über die Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad (19), die pH-Abhängigkeit (4) und die Temperaturabhängigkeit (67). Bagotzki gibt für die kathodische Stromdichte die Gleichung

$$i_- = k_- \cdot \exp(k_2 \theta) \qquad (168.1)$$

an (19). Die pH-Abhängigkeit wird von Vetter u.Berndt (4) mit

$$(d\varepsilon/dpH)_{\theta,i} = -60mV \qquad (168.2)$$

angegeben.

17. Problemstellung

Aus dem vorstehenden Abschnitt ergibt sich, daß die Kinetik der Deckschichtbildung und -reduktion am Platin bisher nur in groben Zügen bekannt ist. Die Elektrodenbruttoreaktionen können für verschiedene Oxydationsgrade formuliert werden. Völlig unbekannt ist jedoch, welche der möglichen Teilreaktionen gehemmt ist und damit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Es ist bekannt, daß das Potential, der Bedeckungsgrad und der pH-Wert die Geschwindigkeit der gehemmten Teilreaktion in hohem Maße beeinflussen.
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Abhängigkeit der Stromdichte von diesen drei Größen möglichst quantitativ zu erfassen, um daraus Schlüsse über den Reaktionsmechanismus ziehen zu können.
Zur Untersuchung der Zusammenhänge werden insbesondere galvanostatische Einschaltmessungen herangezogen. Ausschaltmessungen und potentiostatische Messungen ergänzen diese Untersuchungen. Die Ergebnisse werden mit Hilfe einiger Modellvorstellungen diskutiert.
Vergleichsmessungen an anderen Edelmetallen zeigen, daß die am Platin erhaltenen Meßergebnisse von allgemeinerer Gültigkeit sind.

2. Experimenteller Teil

21. Die Versuchsanordnung

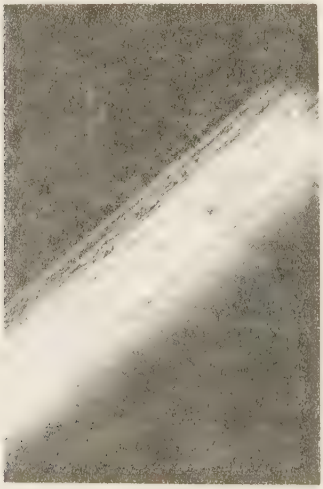
211. Die Elektroden

Als Elektroden wurden spektralreine (99,999%) und chemisch reine (99,9%) Platindrähte von 0,2mm Durchmesser und einer geometrischen Oberfläche von 0,1cm^2 verwandt. Alle Stromdichte-, Coulomb- und Kapazitätsangaben sind umgerechnet auf eine geometrische Fläche von 1cm^2. Der Reinheitsgrad der Elektroden hatte keinen Einfluß auf die Meßergebnisse. Als Elektrodenhalterung wurde AR-Glas verwandt, in das die Drähte eingeschmolzen wurden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Vorbehandlung der Elektroden gewidmet. Außer unbehandelten Elektroden (Abb.3) wurden daher auch Platinelektroden verwandt, die nach verschiedenen Verfahren geätzt wurden:

a) Die Elektrode wurde in 20%iger wäßriger KCN-Lösung mit Wechselstrom von 2,5A/cm^2 bei 20° 2 Minuten lang geätzt. Dadurch tritt die Kristallitstruktur der polykristallinen Elektrode besonders deutlich hervor (Abb.4).

b) Die Elektrode wurde in konz.HCl bei 80° mit einem anodischen Strom von 4mA/cm^2 4 Stunden lang geätzt.



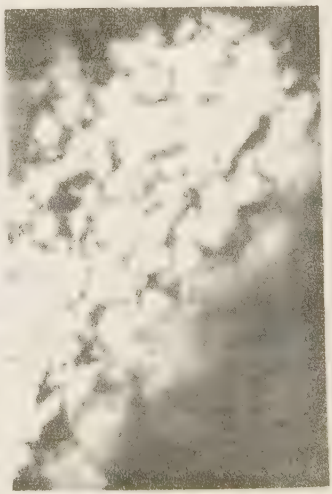


Abb.3 u.4: Mikroskopische Aufnahmen einer unbehandelten und einer in KCN-Lösung geätzten Platinelektrode.
Maßstab: 0,1mm

Als Palladiumelektroden wurden physikalisch reine (99,99%) Palladiumdrähte mit einem Durchmesser von 0,3mm und einer geometrischen Oberfläche von 0,1cm^2 verwandt. Von einer Ätzung wurde abgesehen, da durch die Korrosion des Palladiums (4) die Oberfläche bei Aufnahme der LKK in Schwefelsäure gereinigt wird.
Die Goldelektroden (Reinheit 99,99%) hatten einen Durchmesser von 1mm und eine Oberfläche von 0,5cm^2. Sie wurden 1 Minute lang in 5%iger wäßriger KCN-Lösung mit 20mA/cm^2 geätzt.

212. Die Elektrolytlösungen

Die Elektrolytlösungen wurden unter Verwendung von tridestilliertem Wasser und p.A.-Substanzen der Fa.Riedel hergestellt. Im allgemeinen wurde in 1n Schwefelsäure gearbeitet. Zur Variation des pH-Wertes wurden - mit wenigen Ausnahmen - dieselben Lösungen verwandt wie von Vetter u. Berndt (4). Ihre Zusammensetzung ist in Tab.1 angegeben. Sie ist stets so gewählt, daß die analytische Sulfatkonzentration konstant blieb (Ausnahme pH 13,9). Die gesamte ionale Konzentration $\sum c_i z_i^2$ ist aber nur für die pH-Werte 1,9 - 12,7 mit 3 Mol/l konstant. In der 1n Schwefelsäure liegt praktisch nur HSO_4^- und H^+ vor, so daß die ionale Konzentration nur 1Mol/l beträgt. In der 1n Kalilauge ist sie 2Mol/l. Die Werte für pH 0,3 und 13,9 sind daher wegen der geringeren ionalen Konzentration und der veränderten Adsorptionsverhältnisse nur bedingt mit den anderen pH-Werten vergleichbar.
Die Konzentration an Verunreinigungen war so gering, daß der rührabhängige Diffusionsgrenzstrom (Störstrom) nur etwa 0,5µA/cm^2 betrug und im Vergleich zu den verwandten, wesentlich größeren Stromdichten vernachlässigt werden konnte. Eine Vorelektrolyse des Elektrolyten, die in der Literatur häufiger empfohlen wird, erübrigte sich dadurch.

Die angegebenen pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Als Meßinstrument diente ein pH-Meter der Fa.Knick vom Typ 63.
Der pH-Wert der Schwefelsäure und der Kalilauge ist wegen

der nicht zu unterdrückenden Diffusionspotentiale nur ungenau zu messen. Für Schwefelsäure wird in Anlehnung an (4) mit dem Wert 0,3 gerechnet. Der pH der 1n Kalilauge wurde mit dem Aktivitätskoeffizienten 0,756 (83) zu 13,9 berechnet.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Elektrolyte bei verschiedenen pH-Werten

Elektrolyt	pH
1 n H_2SO_4	0,3
0,1 n H_2SO_4 + 0,9 n K_2SO_4	1,9
0,01 n H_2SO_4 + 0,99 n K_2SO_4	3,0
0,001 n H_2SO_4 + 1 n K_2SO_4	3,9
0,08 m NaH_2PO_4 + 0,02 m Na_2HPO_4 + 0,9 n K_2SO_4	6,0
0,014 m NaH_2PO_4 + 0,086 m Na_2HPO_4 + 0,9 n K_2SO_4	7,6
0,17 m H_3BO_3 + 0,085 n KOH + 0,015 n HCl + 0,9 n K_2SO_4	9,0
0,001 n KOH + 1 n K_2SO_4	10,7
0,01 n KOH + 0,99 n K_2SO_4	11,7
0,1 n KOH + 0, 9 n K_2SO_4	12,7
1 n KOH	13,9

213. Die Meßzelle

Alle Messungen wurden in einer Meßzelle aus Glas ausgeführt, die mit einem Haake-Ultrathermostaten auf 25° temperiert wurde (Abb.5). Die Glasverbindungen wurden über Schliffe hergestellt, die nach oben gerichtet und nur wenig gefettet waren, so daß durch Schliffett keine Kompli-

kationen auftraten. Die Meßelektrode ME wurde über den Schliff 1 eingeführt. Die Gegenelektrode GE1 wurde über den Schliff 2 mit der Meßzelle verbunden. Der Gegenelektrodenraum wurde durch eine Fritte vom übrigen Elektrolyten abgetrennt, um störendes H_2O_2, das während der Polarisationen hier gebildet werden konnte, fernzuhalten. Für hohe Stromdichten war der Widerstand zwischen Meß- und Gegenelektrode jedoch zu groß. Die Impulse hoher Stromdichte wurden deshalb stets über die Gegenelektrode GE2 geleitet, die unmittelbar neben der Meßelektrode ange-

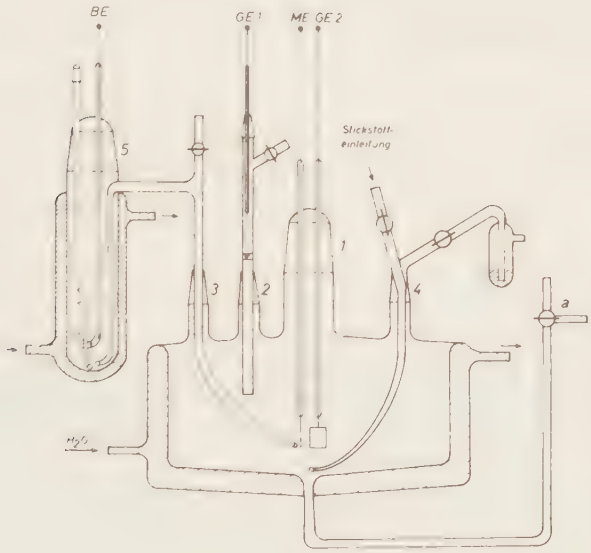


Abb.5: Die Meßzelle. Erläuterungen im Text

bracht war. Das Potential der Meßelektrode wurde gegen eine Quecksilbersulfatelektrode in 1n Schwefelsäure gemessen (Potential 680mV gegen die Normalwasserstoffelektrode). Von dieser Bezugselektrode BE führte eine Kapillare über Schliff 3 direkt an die Meßelektrode. Der Ohmsche Spannungabfall zwischen Meß- und Bezugselektrode brauchte dadurch

erst bei Stromdichten über ca.100mA/cm^2 berücksichtigt zu werden. Wurden Elektrolyte mit anderen pH-Werten verwandt, entstand ein Diffusionspotential von 26mV (4), das in Abzug gebracht wurde. In 1n KOH wurde die Quecksilberoxidelektrode mit einem Potential von 105mV gegen die Normalwasserstoffelektrode verwandt.
Alle Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode.
Um Störungen zwischen Knickverstärker, Oszillograph und Potentiostat weitmöglichst einzuschränken, wurden mit dem Schliff 5 zwei gleiche Bezugselektroden mit getrennten Kapillaren eingeführt. Der Diffusionswiderstand der Verbindungskapillare zur Meßzelle war groß genug, um Störungen durch Quecksilberionen aus der Bezugselektrode zu vermeiden.
Der Elektrolyt wurde mit Reinstickstoff (99,99%) gespült, um Sauerstoff, der die kathodischen LKK beeinflußt, zu entfernen (Einleitung und Ableitung des Stickstoffes über Schliff 4). Der Elektrolyt konnte über Hahn a abgesaugt werden.

214. Die elektrische Meßanordnung

Die elektrische Schaltung, soweit sie die eigentliche Messung betrifft, ist aus Abb.6 zu ersehen. Die Synchronisation der verschiedenen Relais und des Oszillographen ist schematisch in Abb.7 dargestellt.
Zur Durchführung stationärer und instationärer galvanostatischer und potentiostatischer Messungen wurden außer der Meßzelle folgende Schaltelemente benötigt: 2 Galvanostaten, 1 Potentiostat, 1 Meßverstärker mit Schreiber und 1 Oszillograph. Für die Aufnahme von LKK mit niedriger Stromdichte wurde der Galvanostat 1 verwandt. Er bestand aus einer 20V-Batterie, Einschalter, Umpolschalter U, Potentiometer P1, dem Meßwiderstand R1 und dem Amperemeter A (Lichtmarkenmikroamperemeter HLM 4 von Hartmann u. Braun). Die Einstellung der Stromstärke erfolgte mit dem Meßwiderstand, das Potentiometer diente zur Feineinstellung und Nachjustierung.

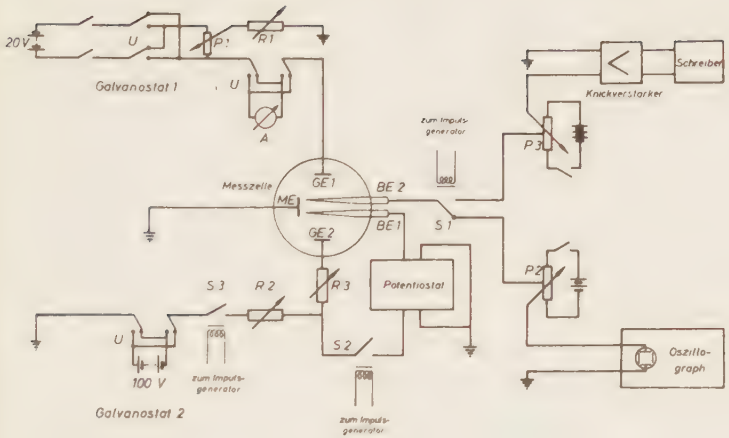


Abb.6: Schaltbild der elektrischen Meßanordnung

Für Messungen mit hoher Stromdichte wurde der Galvanostat 2 verwandt, der aus einer 100V-Batterie, einem Umpolschalter U, dem Meßwiderstand R2 und dem Relais S3 bestand. Die Stromstärke wurde mit dem Meßwiderstand R2 eingestellt und konnte an dem wesentlich kleineren Meßwiderstand R3 oszillographisch gemessen werden. Als klirrfreier Schalter wurde das Relais 1010 von Clare verwandt, das mit dem Rechteckimpuls eines Tektronix-Impulsgenerators geschaltet wurde.

Potentiostatische Messungen wurden mit dem elektronischen Potentiostaten nach Wenking durchgeführt. Er enthielt eine eingebaute Sollspannungsquelle, mit der jedes gewünschte Potential der Elektrode eingestellt werden konnte. Die Einschaltung erfolgte wieder mit einem Relais S2. Die Stromstärke konnte an dem Widerstand R3 gemessen werden.

Das Potential der Meßelektrode wurde mit einem Meßverstärker von Knick, Typ 4L, gemessen, dessen Eingangswiderstand ($>10^{10}\,\Omega$) eine praktisch stromlose Spannungsmessung er-

laubte. Wegen des begrenzten Meßbereiches konnte mit Hilfe einer Batterie und des Potentiometers P3 eine Vorspannung addiert werden, so daß alle in Frage kommenden Potentiale gemessen werden konnten. Das Potential wurde mit einem Linienschreiber registriert.
Für kurzzeitige Potentialmessungen wurde der Tektronix-Oszillograph 535 mit dem Einschub 53/54D verwandt. Der Eingangswiderstand von 1MΩ war so groß, daß bei einer Meßspannung von 1V zwischen Meß- und Bezugselektrode nur ein Strom von 1µA floß. Dieser depolarisierende Strom war im Vergleich zum polarisierenden Strom von mehr als 20µA zu vernachlässigen. Auch der Ohmsche Abfall zwischen Meß- und Bezugselektrode, der bei einem Widerstand von 10kΩ und einem Strom von 1µA 10mV betrug, brauchte nicht beachtet zu werden. Die Bandbreite des D-Einschubs mit 0,35 - 2MHz war ausreichend.
Bei eingeschaltetem Knickverstärker wurden dem Potential Wechselströme überlagert, die eine gleichzeitige oszillographische Messung unmöglich machten. Andererseits störte der geringe Eingangswiderstand des Oszillographen bei langsamen Messungen. Daher wurde für Kurzzeitmessungen mit dem Relais S1 vom Meßverstärker auf den Oszillographen umgeschaltet.
Außerdem zeigten oszillographische Messungen, daß die Batterien und Zuleitungen als Antennen wirkten. Das machte eine Abschirmung der Batterien und Zuleitungen mitsamt der Meßzelle mit einem Faradaykäfig notwendig.
Galvanostatische Einschaltmessungen mit Impulsen hoher Stromdichte erfordern eine Synchronisation von Impulsschaltung und Potentialmessung. Das Prinzip solcher Messungen ist verschiedentlich (Vetter u.Arnold (84) und Klein (85) geschildert worden. Der Oszillograph wird mit dem Rechteckimpuls eines Impulsgenerators getriggert. Die Relais werden mit Rechteckimpulsen anderer Impulsgeneratoren geschaltet. Die zeitliche Folge der Rechteckimpulse wird mit einem Sägezahngenerator aufeinander abgestimmt. Das ist in Abb.7 veranschaulicht. Zuerst wird der Oszillograph getriggert, dann das Relais S1 auf oszillographische

Messung umgeschaltet und als letztes der Galvanostat 2 eingeschaltet. Eine analoge Schaltung wurde auch für potentiostatische Kurzzeitmessungen verwandt.
Kompliziertere Messungen, wie z.B. Ausschaltmessungen mit mehrfacher Triggerung des Oszillographen oder Messungen zum Zeiteffekt mit 2 galvanostatischen und einem potentiostatischen Impuls, erforderten noch weitere Sägezahn- und Impulsgeneratoren. Das ist bei den jeweiligen Messungen vermerkt.
Die Oszillogramme wurden mit einer Robot Royal 36 auf Röntgenfluorapidfilm aufgenommen.

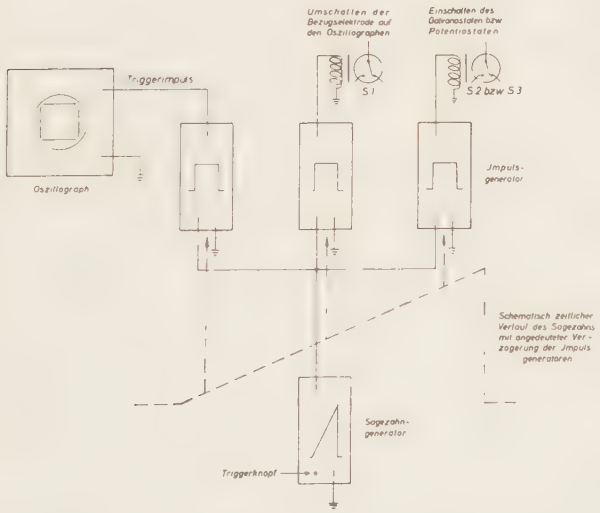


Abb. 7: Schaltskizze zur Synchronisation oszillographischer Einschaltmessungen

22. Ladekurven unter verschiedenen Bedingungen

Anodische und kathodische LKK, wie sie in Abb.1 wiedergegeben sind, sind vielfach aufgenommen worden. Es war nun zu prüfen, ob die Vorbehandlung der Elektrode die LK in irgendeiner Weise beeinflußt. Weiterhin sollte durch Variation der Stromdichte geprüft werden, ob ein gegebener Bedeckungsgrad lediglich durch die Zahl der chemisorbierten Atome oder auch durch die Entstehungsbedingungen bestimmt wird. Schließlich interessierte die Stromdichteabhängigkeit der LKK in einem größeren Stromdichteintervall. Auf Grund dieser Messungen können dann die Bedingungen für die später zu besprechenden galvanostatischen Einschaltmessungen festgelegt werden.

221. Vorbehandlung der Elektroden

In der neueren Literatur ist die Bedeutung der Elektrodenvorbehandlung besonders betont worden (86). Ferner interessierten LKK an geätzten Elektroden im Zusammenhang mit dem Einfluß der Kristallflächen. In Übereinstimmung mit der Literatur ergab sich, daß nach Aufnahme mehrerer LKK die Elektroden in einem leidlich reproduzierbaren Zustand waren. Unterschiede zwischen den einzelnen Vorbehandlungsarten ergaben sich nur im Oberflächenfaktor, der im Lauf längerer Meßserien um den Faktor 1,5-2 schwankte. Besonders auffällig war nur bei den in KCN-Lösung geätzten Elektroden der Unterschied zwischen der 1. und 2.LK nach der Ätzung. Wie Abb.8 zeigt, beginnt die 1.LK bei positiveren Potentialen als die 2. und ist linear, die 2. beginnt früher und ist leicht durchgebogen. Die Sauerstoffentwicklung setzt nach gleichen Coulombmengen ein, auch in der kathodischen LK war kein Unterschied. Alle nachfolgenden LKK sind mit der 2. identisch.
Dieser Unterschied in der anodischen LK wird begleitet von einer erheblichen Differenz der adsorbierten Wasserstoffmengen. Reduziert man eine frisch geätzte Elektrode, so ist die Wasserstoffadsorption viel geringer als nach einer anodischen LK. Aus den Coulombmengen folgt die Zahl N der

gebundenen Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatome. Das Verhältnis

$$N_H/N_O = {}^2{}_aQ_H/{}_aQ_O$$

beträgt nur 0,07 - 0,1 für die 1. und 0,2 für die 2. und die folgenden LKK. Die Schaffung günstigerer Adsorptionsplätze für den Wasserstoff geht also Hand in Hand mit der Erleichterung der Deckschichtbildung. Es liegt nahe, diesen Effekt im Einklang mit (51) einer Aufrauhung der Oberfläche zu deuten. Vergleicht man allerdings mit dem platinierten Platin, für das das Verhältnis

$$N_H/N_O = 1,3 - 1,4$$

noch viel größer ist, so wird deutlich, daß sich die Aufrauhung der Oberfläche in engen Grenzen hält. Immerhin macht sich die Aufrauhung hier auch in der anodischen LK bemerkbar. Bei den anders vorbehandelten Elektroden war der Effekt nur schwach ausgeprägt.

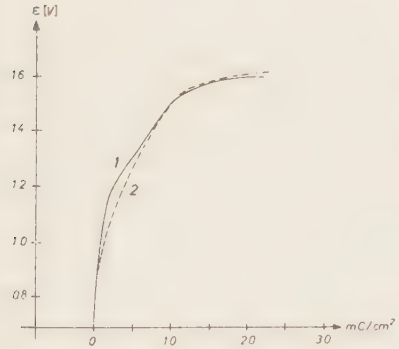


Abb.8: Erste und zweite anodische LK nach Ätzung in KCN.

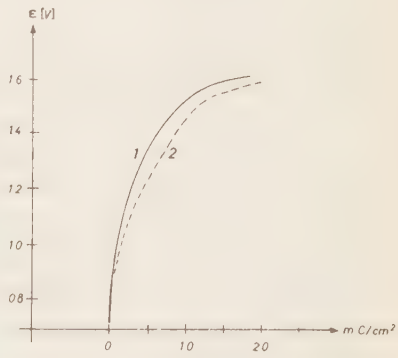


Abb.9: Unreproduzierbare Veränderungen in der anodischen LK (1) und normale LK (2)

Wie oben erwähnt, war die Reproduzierbarkeit der LKK im allgemeinen gut. Bisweilen wurden aber auch LKK vom Typ 1 der Abb.9 erhalten, die auch nach mehrfacher anodischer und kathodischer Polarisation erhalten blieb. Die LK zeichnete

sich durch eine starke Krümmung und einen kontinuierlichen Übergang in die Sauerstoffentwicklung aus, die eine exakte Auswertung der LK unmöglich machte. Desgleichen wurden bisweilen auch LKK mit einer Krümmung zur Abszisse hin erhalten, wie sie auch Vetter u. Berndt bei niedrigen Stromdichten erhielten. Beide Veränderungen der anodischen LK waren nicht für eine bestimmte Elektrode typisch. Nach Ätzung wurden zunächst LKK des üblichen Typs (Kurve 2 in Abb. 9) erhalten, nach mehreren LKK stellten sich dann wieder die oben erwähnten Veränderungen ein, verschwanden aber nach Wechsel des Elektrolyten. Offensichtlich handelte es sich hier um Spuren von Verunreinigungen, die die anodische LK stark beeinflussen. In dieser Arbeit wurde stets von dem reproduzierbaren Typ 2 der Abb. 9 ausgegangen.

222. Kathodische Ladekurven nach partieller Oxydation

Wenn die anodische LK noch vor Bildung einer Monoschicht abgebrochen wird, ist die nachfolgende kathodische LK entsprechend kürzer (4,13). In Abb.10 sind solche kathodischen LKK an die entsprechenden Punkte der anodischen LK angesetzt. Aus der Auftragung ${}_kQ_O$ gegen ${}_aQ_O$ ergibt sich, daß diese Größen bis zum Einsetzen der Sauerstoffentwicklung einander proportional sind (Abb.11). Dann steigt die anodische Lademenge weiter an, während die kathodische nur noch langsam wächst, da auch das Schichtwachstum sich verlangsamt. Aus der Steigung der Geraden folgt in Übereinstimmung mit (4) ${}_aQ_O = 1{,}9\,{}_kQ_O$.
Der Knick in Abb.11 markiert ebenso wie der Knick in der LK den Beginn der Sauerstoffentwicklung und damit nach bisheriger Anschauung die Bildung einer Monoschicht ($\theta=1$).
Mit Hilfe dieser Annahme kann, wie in Abschnitt 113 bereits gezeigt wurde, jedem Punkt der LK und damit jedem Potential ein bestimmter Bedeckungsgrad zugeordnet werden (Abb.12).

Zu beachten ist hierbei natürlich die Stromdichteabhängigkeit des Potentials: bei höherem i wird die Kurve nach rechts verschoben.

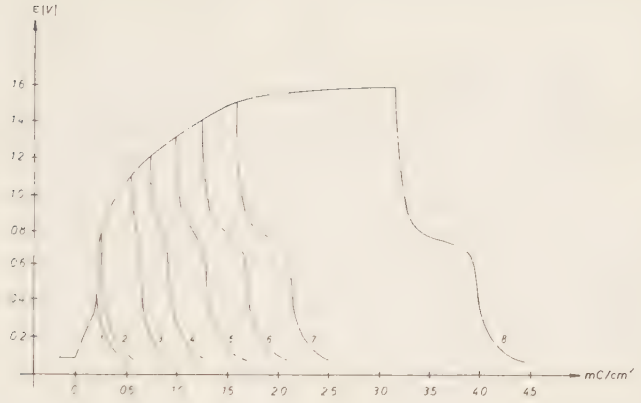


Abb.10: Kathodische Ladekurven nach partieller Oxadation.
$i = 10\mu A/cm^2$

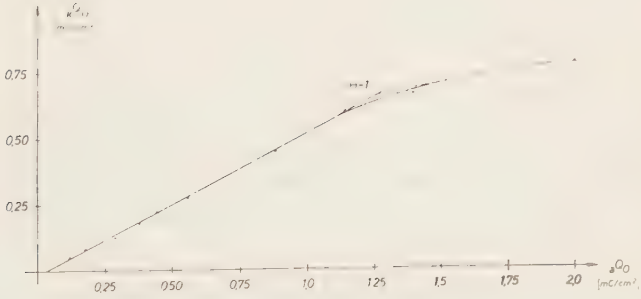


Abb. 11: Abhängigkeit der kathodischen Lademenge $_kQ_0$ von der anodischen Lademenge $_aQ_0$

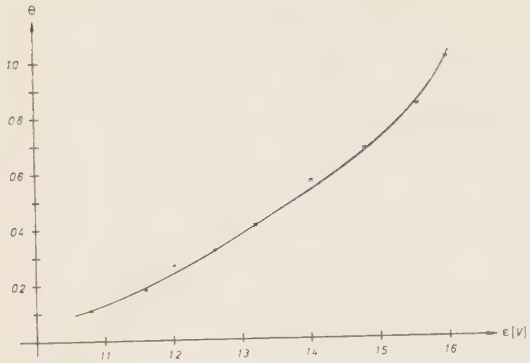


Abb.12: Bedeckungsgrad Θ als Funktion des Potentials der anodischen LK für $i=10\mu A/cm^2$

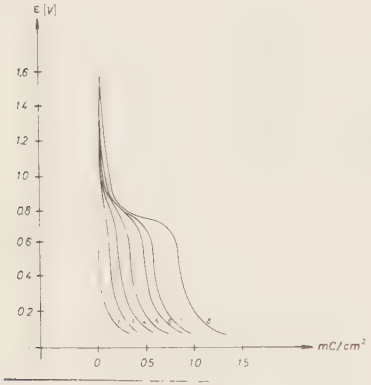


Abb.13: Vergleich der kathodischen Ladekurven

In Abb.12 fällt auf, daß der Knick bei beginnender Sauerstoffentwicklung in diesem Diagramm fast verschwindet, da auch bei Sauerstoffentwicklung der Bedeckungsgrad noch etwa linear mit dem Potential steigt (vgl. dazu Abschnitt 26).

Abb.13 zeigt den Vergleich der kathodischen LKK. In dieser Darstellung sieht man, daß mit wachsendem Bedeckungsgrad die kathodische LK zu negativeren Potentialen hin verschoben wird. Da andererseits in der anodischen LK das Potential mit Θ steigt, nimmt die Reversibilität der LK mit wachsender Bedeckung ab. Galvanostatische Einschaltmessungen werden diesen Schluß bestätigen.

223. Anodische Ladekurven nach partieller Reduktion einer Monoschicht

Es war nun zu untersuchen, ob die im vorigen Abschnitt geschilderte anodische Einstellung des Bedeckungsgrades eine Gleichgewichtsbedeckung ergibt, die auch durch kathodische Reduktion einer Monoschicht erreicht werden kann. Zur Untersuchung dieser Frage wurde eine Monoschicht bis zu einem bestimmten Potential der kathodischen LK, d.h. unvollständig, reduziert. Von diesem kathodisch eingestellten Bedeckungsgrad ausgehend wurden anodische LKK aufgenommen, wie es auch von Dietz u. Göhr (13) angegeben wurde. Diese anodischen LKK (Abb.14) entsprechen in ihrer Form

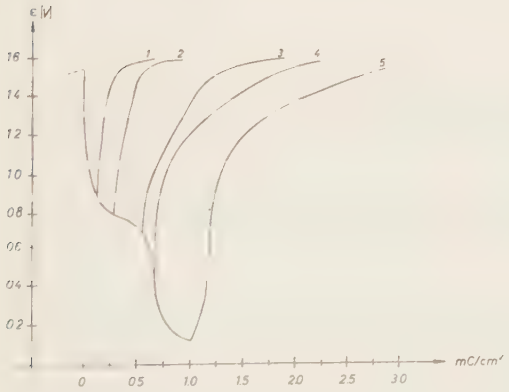


Abb.14: Anodische Ladekurven, ausgehend von verschiedenen Potentialen der kathodischen Ladekurve

weitgehend einer vollständigen anodischen LK, nur die Coulombmenge bis zur Bildung einer Monoschicht ist natürlich geringer. Zur Deutung dieser Erscheinung muß man von einer Betrachtung der 3 möglichen Reduktionsmechanismen ausgehen:

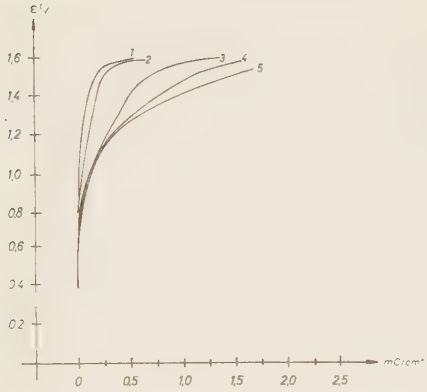


Abb.15: Vergleich der anodischen Ladekurven

a) Die Reduktion erfolgt zuerst an Adsorptionsplätzen, die zuletzt besetzt worden sind, an denen also die Adsorptionshemmung am größten ist. Daher muß die nachfolgende anodische LK bei relativ hohen Potentialen liegen und in der Form dem letzten Teil einer vollständigen anodischen LK entsprechen.

b) Die Reduktion erfolgt an solchen Plätzen, die zuerst besetzt worden sind, an denen die Adsorptionshemmung also sehr gering war. Die nachfolgende anodische LK müßte dann dem ersten Teil einer vollständigen anodischen LK entsprechen. Nach Besetzung aller reduzierten Adsorptionsplätze würde das Potential dann steil bis zur Sauerstoffentwicklung ansteigen, da ja alle Plätze mit größerer Adsorptionshemmung schon besetzt sind.

c) Die Reduktion beginnt an verschiedenen Plätzen. Von hier aus breitet sie sich inselartig aus, so daß kleinere Flächeneinheiten völlig reduziert werden, während andere noch völlig bedeckt sind. Dieser Mechanismus würde sich z.B. ergeben, wenn aus sterischen Gründen die Reduktion bevorzugt an der Grenzlinie Oxid/Metalloberfläche erfolgt, während sie in der lückenlosen Deckschicht erschwert ist. In diesem Fall müßte die nach-

folgende anodische LK einer vollständigen LK in der Form gleichen, weil die Adsorptionsplätze dieselbe Energieverteilung haben wie eine völlig reduzierte Elektrode. Die Adsorptionskapazität wäre infolge der kleineren freien Elektrodenoberfläche geringer und die LK entsprechend kürzer. Diese Vorhersage wird durch die Experimente bestätigt. Aus dem tatsächlichen Verlauf der anodischen LK nach partieller Reduktion ist also der Schluß zu ziehen, daß bei der Reduktion zunächst ein Keim gebildet wird, an dessen Rändern die Reduktion besonders leicht stattfindet, so daß dieser Keim sich rasch vergrößert, während in der lückenlosen Deckschicht praktisch keine Reduktion erfolgt. Dieser Mechanismus wird im folgenden kurz als Inselreduktion bezeichnet.

Am Gold und Palladium liegt der Schluß auf eine Inselreduktion schon wegen des horizontalen Verlaufs der kathodischen LK nahe. Am Platin ist bei der Reduktion dickerer Oxidschichten auch makroskopisch eine Inselbildung beobachtet worden (15).

Durch diesen Reduktionsmechanismus ist es bedingt, daß der anodisch eingestellte Bedeckungsgrad nicht mit dem kathodisch eingestellten identisch ist.

Zu erwähnen ist noch, daß das Verhältnis der anodischen zu den kathodischen Lademengen bis zur Reduktion bis 500 mV etwa 1,1 ist und sich erst bei Reduktion bis 100mV dem von Vetter und Berndt (4) angegebenen Wert nähert (Tab.2). Ähnliche Ergebnisse liegen von anderen Autoren vor (9,13).

Tabelle 2

reduziert bis	a^{Q_0}	k^{Q_0}	a^{Q_0}/k^{Q_0}
900	160	150	1,07
800	300	270	1,11
760	540	450	1,20
700	660	600	1,10
500	880	750	1,17
100	1260	750	1,70

224. Stromdichteabhängigkeit der Ladekurven

Für die Untersuchung der Deckschichtkinetik ist die Abhängigkeit der vollständigen LKK von der Stromdichte wesentlich. Die Aufnahme der LKK war durch oszillographische Registrierung in einem weiten Stromdichteintervall möglich. Die Zeitablenkung des Oszillographen wurde im gleichen Verhältnis zur Stromdichte erhöht, so daß der Coulombmaßstab der LKK konstant blieb. Direkt nach dem galvanostatischen Impuls wurde der Oszillograph noch einmal bei potentiostatischer Schaltung getriggert, um eine Nullpunktsdrift des Oszillographen zu eliminieren. Diese Aufnahmetechnik erlaubte es, die LKK mit verschiedener Stromdichte vom Oszillogramm direkt in ein Diagramm zu übertragen (Abb.16). Nur die mit dem Schreiber aufgenommene LK mit

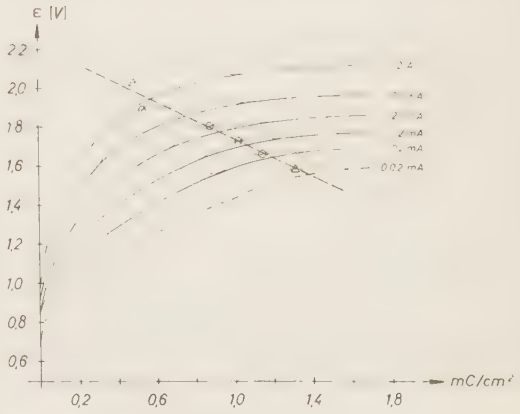


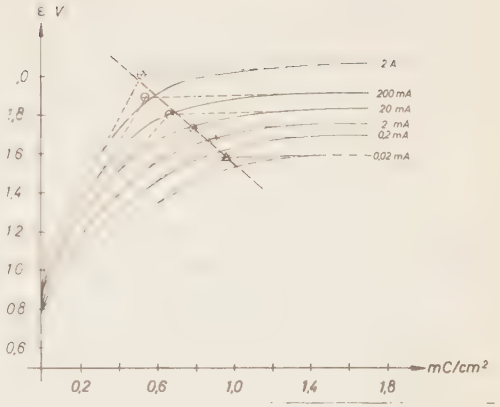
Abb.16: Anodische Ladekurven mit verschiedener Stromdichte. Die Kreise markieren den Beginn der Sauerstoffentwicklung

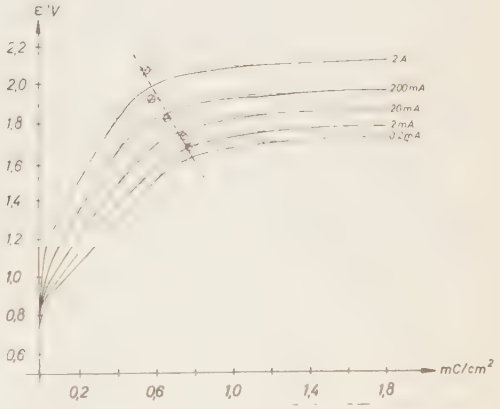
$20\mu A/cm^2$ mußte punktweise übertragen werden. Sie ist daher nur gestrichelt eingetragen. Der Beginn der Sauerstoffentwicklung ist durch Kreise bzw. ein Dreieck für die Schreiberkurve markiert.

Abb.16 zeigt die Abhängigkeit des LK-Potentials von der Stromdichte: bei gleichem Bedeckungsgrad wird das Potential mit zunehmendem Logarithmus der Stromdichte positiver. Der Abstand der LKK bei gleichem Θ sollte den b-Faktor

der Gl.(1) ergeben. Diese Annahme erwies sich aber nur in grober Näherung als richtig, da die Aufladung der Elektrode, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, auch von der Stromdichte abhängt. Die aus Abb.16 entnommenen b-Werte von 70-120mV stellen demnach nur grobe Anhaltspunkte dar und sind nur der Vollständigkeit halber in Tab. 9 mit aufgeführt.

Schließlich zeigt die Abb.16 noch die Relativität des aus LKK definierten Begriffes der Monoschicht. Da die Sauerstoffentwicklung bei steigender





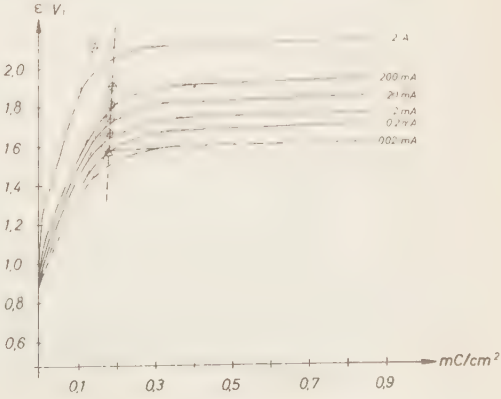


Abb.17-19: Stromdichteabhängigkeit der anodischen Ladekurven nach partieller Reduktion bis 500 (Abb.17), 700 (Abb.18) und 900mV (Abb.19)

Stromdichte immer früher einsetzt, ist die aus LKK ermittelte Coulombmenge zur Bildung einer Monoschicht stromdichteabhängig. Auch der Bedeckungsgrad, der ja mit Hilfe der Monoschicht definiert ist, ist daher nur als relative Größe anzusehen.
Ein etwas anderes Bild zeigen anodische LKK nach partieller Reduktion der Monoschicht. Die Abhängigkeit der bis zur Sauerstoffentwicklung notwendigen Lademenge von der Stromdichte wird geringer, wenn die Schicht weniger reduziert wird (Abb.17-19). Während die Stromdichteabhängigkeit bei der Reduktion bis 500mV noch stark ausgeprägt ist (Abb.17), ist sie bei 700mV schon schwächer und bei 900mV (Abb.19) verschwunden.
Dies ist so zu deuten, daß zunächst nur Flächenelemente reduziert werden, die bei anodischer Polarisation vor der Sauerstoffentwicklung wieder oxydiert werden, weil ihr b-Faktor relativ klein ist. Im weiteren Verlauf der Reduktion werden auch solche Flächenelemente reduziert, deren b-Faktor etwas größer als der der Sauerstoffentwicklung ist, so daß sie nur bei niedrigen Stromdichten vor der Sauerstoffentwicklung wieder oxydiert werden (vgl. dazu auch Abschnitt 326).
Die kathodischen LKK verschiedener Stromdichte sind in Abb.20

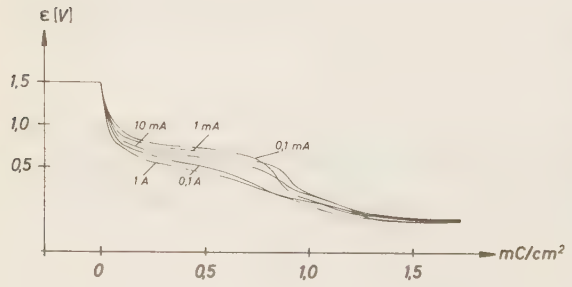


Abb.20: Stromdichteabhängigkeit der kathodischen Ladekurven

wiedergegeben. Hier wird das Potential der LK bei gleichem Θ mit dem Logarithmus der Stromdichte negativer. Die b-Faktoren - entsprechend der Potentialdifferenz zwischen den

LKK - sind zu Anfang der kathodischen LK etwas kleiner als am Ende. Da die Wasserstoffladekurve in dem hier untersuchten Stromdichteintervall noch potentialunabhängig ist, gehen bei hohen Stromdichten die Deckschichtreduktion und die Wasserstoffentladung ineinander über. Die zur Reduktion der Monoschicht notwendige Lademenge ist von der Stromdichte unabhängig.

225. Ladekurven nach anodischen Impulsen hoher Stromdichte

Da die LKK höherer Stromdichte eine andere Gestalt haben als die niedriger Stromdichte, entstand die Frage, ob die Besetzung der Oberfläche bei verschiedenen Stromdichten in derselben Reihenfolge vor sich geht.
Zur Untersuchung dieser Frage wurde zu Beginn der Deckschichtbildung die Elektrode mit einem anodischen galvanostatischen Impuls von 2msec Dauer oxydiert. Anschließend wurde eine anodische LK mit $10\mu A/cm^2$ aufgenommen. Man erhält so im Unterschied zu vollständigen LKK die im folgenden als Restladekurven bezeichneten LKK. Durch Variation der Stromdichte des Impulses wurde dessen Lademenge verändert. Die erhaltenen Restladekurven sind in Abb.21 mit einer vollständigen LK verglichen. Die Restladekurve fängt bei einem niedrigeren Potential an als die vollständige LK, verläuft dann aber steiler. Auch nach Coulombzahlen, die bei niedri-

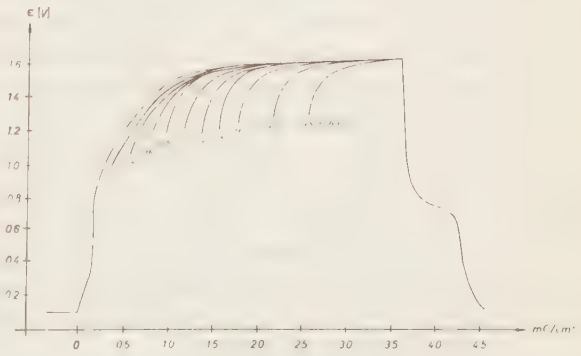


Abb.21: Anodische Ladekurven nach anodischen Impulsen hoher Stromdichte und variabler Lademenge. $i = 10\mu A/cm^2$

gen Stromdichten mehr als eine Monoschicht bilden, ist deren Bildung bei hohen Stromdichten noch nicht abgeschlossen. Dies kann auch durch kathodische LKK direkt nach den anodischen Impulsen bestätigt werden (Abb.22). Bis zu 0,4mC/cm^2 wächst die Schicht proportional der Lademenge, dann

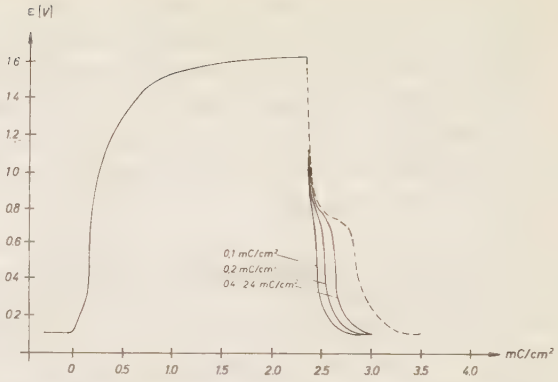


Abb.22: Kathodische Ladekurven nach anodischen Impulsen. Gestrichelt: LK nach anodischer LK mit insgesamt 1,5mC/cm^2

wächst sie nur noch unwesentlich: die LK nach einem Impuls von 2,4mC ist viel kürzer als die zum Vergleich gestrichelt eingezeichnete LK nach einer anodischen LK niedriger Stromdichte mit insgesamt 1,5mC/cm^2. Dies bestätigt also den Schluß, daß durch Impulse hoher Stromdichte die Deckschicht nicht soweit aufgebaut wird wie bei Impulsen niedriger Stromdichte aber gleicher Coulombzahl. Ferner muß aus dem steileren Verlauf der Restladekurve geschlossen werden, daß bei verschiedenen Stromdichten die Aufladung der Elektrode auch in einer unterschiedlichen Reihenfolge vor sich geht.

Ein der Restladekurve ähnlicher Effekt ist übrigens auch bei der Sauerstoffentwicklung festgestellt worden: beim Umschalten von hohen auf niedrige Stromdichten fällt das Potential zunächst unter den stationären Wert und steigt dann langsam wieder an (87,88).

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:
Die landläufige Definition der Monoschicht ist vieldeutig, da sie von der Stromdichte abhängt, damit ist auch der Bedeckungsgrad nicht eindeutig zu bestimmen. Ferner hängen

die Eigenschaften der Deckschicht von der Vorgeschichte ab. Ein anodisch eingestellter Bedeckungsgrad ist abhängig von der Stromdichte, bei der die Deckschicht gebildet wurde. Der kathodisch eingestellte Bedeckungsgrad hat wegen der Inselreduktion eine ganz andere Bedeutung als der anodisch eingestellte. Da sich innerhalb einiger Minuten auch keine Gleichgewichtsbelegung einstellt, sind die Austauschgeschwindigkeit mit der Lösung und die Oberflächendiffusion sehr klein und ohne Einfluß auf die Meßergebnisse.

Im folgenden wird zwar die bisherige Definition der Monoschicht (bezogen auf die LK mit 20µA/cm^2) beibehalten, um Vergleiche anstellen zu können, dabei muß aber die Relativität des Begriffes berücksichtigt werden. Der Bedeckungsgrad - ebenso relativ - wird durch anodische niedrige Stromdichten vorgegeben, soweit es nicht anders vermerkt ist.

23. Galvanostatische Einschaltmessungen

Bei der Untersuchung der LKK verschiedener Stromdichte hat sich gezeigt, daß die Elektrodenzustände trotz gleicher anodischer Lademengen nicht gleichwertig und die LKK zur Ermittlung der Strom-Spannungsbeziehung deshalb ungeeignet sind. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man bei galvanostatischen Einschaltmessungen von einem konstanten Elektrodenzustand ausgeht und die Anfangsüberspannung ermittelt. Da das Gleichgewichtspotential experimentell aber nicht zugänglich ist, wurden - etwas willkürlich - die anodischen und kathodischen LKK mit 20µA/cm^2 als Bezugspunkt gewählt. Dieser Bezugsladekurve wurden nun galvanostatische Impulse verschiedener Stromdichte überlagert. Durch oszillographische Messung des Potential-Zeit-Verlaufs sollte die Überspannung als Funktion der Stromdichte ermittelt werden. Abb.23 zeigt ein derartiges Oszillogramm des Potentials ε als Funktion der Zeit, in das zusätzlich ein Oszillogramm der Stromstärke i mit aufgenommen wurde. Beim Einschalten des Impulses springt die Stromstärke schlagartig von i=2µA$\simeq$0 auf 20mA (Stromdichten 20µA und 200ma/cm^2).

Das Potential ist bis zum Einschalten (in diesem Maßstab) konstant, erhöht sich sprunghaft um den Ohmschen Spannungsabfall und steigt dann entsprechend der Doppelschichtkapazität C steil an. Schließlich geht der Potentialverlauf kontinuierlich in den Verlauf der LK über. Durch Extrapolation des Verlaufs der LK auf den Schnittpunkt mit der Doppelschichtgeraden sollte sich die Anfangsüberspannung ergeben (Abb.25). Das erwies sich aber insbesondere bei mittleren Bedeckungsgraden und hohen Stromdichten als ungenau. Daher wurde unter gewissen vereinfachenden Annahmen ein Potential-Zeit-Verlauf theoretisch berechnet, um aus dem Vergleich des theoretischen mit dem experimentellen Verlauf die Auswertung eventuell präzisieren zu können.

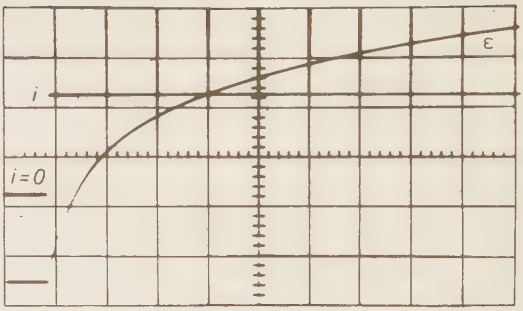


Abb.23: Oszillogramm des Potentials ε (Vertikalablenkung 100mV/cm, Horizontal 100µsec/cm) und der Stromstärke i (Vertikal 1V/cm, gemessen an R3=100Ω) bei galvanostatischen Einschaltmessungen.

231. Berechnung des Potentialverlaufs beim Einschaltvorgang

Bei der Berechnung des Potential-Zeit-Verlaufs kann davon ausgegangen werden, daß reine Durchtrittsüberspannung vorliegt, denn Grenzströme, die auf Diffusions- oder Reaktionsüberspannung schließen lassen, sind nicht beobachtet worden, und beim Einschaltvorgang ändert sich das Potential sofort mit einer Geschwindigkeit, die durch Stromdichte und

Doppelschichtkapazität bedingt ist. Ferner kann die Gegenreaktion stets vernachlässigt werden, da die Austauschstromdichten kleiner sind als die Stromdichte der Bezugsladekurve. Unter diesen Voraussetzungen gilt während der anodischen LK - unter Einbeziehung der Potentialerhöhung durch die geflossenen Coulomb - eine Tafelsche Gleichung

$$\varepsilon = a + b' \cdot \ln i_F + k \cdot Q_F \quad , \quad (b' = b/2{,}3) \qquad (231.1)$$

in der der Index F besagt, daß sich i_F und Q_F nur auf die Faradayschen Anteile des Gesamtstromes und der Gesamtlademenge beziehen. Wird die Stromdichte von i_1 auf i_2 umgeschaltet, ändert sich das Potential, wobei der kapazitive Strom i_C die Doppelschicht umlädt. Der äußere Strom i_2 setzt sich additiv aus dem Faradayschen und dem kapazitiven Strom zusammen:

$$i_2 = i_C + i_F \qquad (231.2)$$

Direkt nach dem Einschaltvorgang ist der Anteil des Faradayschen Stromes gering, wächst aber mit der Potentialerhöhung rasch an. Aus der Beziehung zwischen Potentialänderung, i_C und C ergibt sich, wenn man für i_F nach (231.1) das Potential einführt,

$$d\varepsilon/dt = i_C/C = (i_2 - i_F)\frac{1}{C} = \left\{ i_2 - \exp\left[(\varepsilon - a - kQ_F)/b' \right] \right\} \cdot \frac{1}{C} \qquad (231.3)$$

Direkt nach dem Umschalten ändert sich Q_F nur wenig, daher kann

$$a' = a + kQ_F \quad \text{und} \quad k' = \exp(-a'/b')$$

gesetzt werden. Nun kann man die Variablen trennen und integrieren:

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/b') - i_2/k'} = -\int_0^t \frac{k'}{C}\, dt \qquad (231.4)$$

Als untere Integrationsgrenze ist ε_1, das Potential zur Zeit t=0 direkt vor dem Einschaltvorgang, gewählt. Die Integration liefert für $\varepsilon = a' + b' \cdot \ln i_F < a' + b' \cdot \ln i_2$ nach (89)

$$\frac{b'k'}{i_2} \cdot \ln\left\{ \frac{i_2}{k'} \cdot \exp(-\varepsilon/b') - 1 \right\} - \frac{b'k'}{i_2} \cdot \ln\left\{ \frac{i_2}{k'} \cdot \exp(-\varepsilon_1/b') - 1 \right\} = -\frac{k't}{C} \qquad (231.5)$$

oder unter Einführung von i_1

$$\ln\left(\frac{i_2}{k'} \cdot \exp(-\varepsilon/b') - 1\right) = \ln\left(\frac{i_2}{i_1} - 1\right) - \frac{i_2 t}{b'C} \qquad (231.6)$$

Durch Entlogarithmieren ergibt sich

$$\exp(-\varepsilon/b') = \frac{k'}{i_2}\left\{\left(\frac{i_2}{i_1}-1\right)\cdot\exp(-i_2 t/b'C)+1\right\} \qquad (231.7)$$

oder

$$\varepsilon = a + kQ_F + b'\cdot\ln i_2 - b'\cdot\ln\left\{1+\left(\frac{i_2}{i_1}-1\right)\cdot\exp(-i_2 t/b'C)\right\} \qquad (231.8)$$

Die ersten drei Glieder dieser Gleichung entsprechen völlig der Gl.(231.1), das letzte Glied ist zeitabhängig. Für große Zeiten geht die Exponentialfunktion gegen Null, dann ist der Gültigkeitsbereich von (231.1) erreicht. Bei t=0 wird die Exponentialfunktion 1 und das Potential gleich ε_1. Solange t noch klein ist, kann man (231.8) auch in die Form

$$\varepsilon = a + kQ_F + b'\ln i_1 + i_2 t/C \qquad (231.9)$$

bringen, die den linearen Anfangsverlauf des Potentials nach dem Umschalten beschreibt.

Der Potential-Zeit-Verlauf wurde nun für Abb.23 nach (231.8) für mehrere Zeiten unter Benutzung der experimentellen Werte für C und b' berechnet (Abb.24). Die mit einem b-Wert von 80mV berechnete Kurve (Kreuze) gibt zwar den stationären Verlauf und den Anfangsverlauf richtig wieder, zeigt aber einen viel stärker ausgeprägten Knick als die experimentelle Kurve. Mit einem angenommenen Wert von b=40mV läßt sich nur der Anfangsverlauf der exper. Kurve wiedergeben, dann knickt auch diese Kurve scharf ab.

Diese Berechnungen wurden auch für einige andere Stromdichten und andere Bedeckungsgrade durchgeführt. Allgemein kann daraus gefolgert werden, daß die Abweichungen des theoretischen vom experimentellen Verlauf mit wachsendem Verhältnis i_2/i_1 zunehmen und bei mittleren Bedeckungsgraden größer sind als bei niedrigen oder im Bereich der Sauerstoffentwicklung.

Formal kann der experimentelle Kurvenverlauf durch die Gleichung

$$\varepsilon_{i_F,Q_F} = a + b'\cdot\ln i_F + kQ_{F1} + \int\left(k + \frac{k_4}{Q'_F + k_3}\right)\cdot dQ'_F \qquad (231.10)$$

beschrieben werden, in der k_3 und k_4 weitere Konstanten und

Q_{Fl} die Lademenge bis zum Einschaltvorgang und Q'_F die nach dem Einschaltvorgang geflossene Lademenge ist. Die Konstanten erwiesen sich aber als abhängig von der Stromdichte, dem Bedeckungsgrad und der Vorgeschichte. Außerdem gelang es nicht, für diesen Gleichungstyp ein physikalisch sinnvolles Modell zu finden, so daß von einer weiteren Auswertung dieser Gleichung abgesehen wurde.

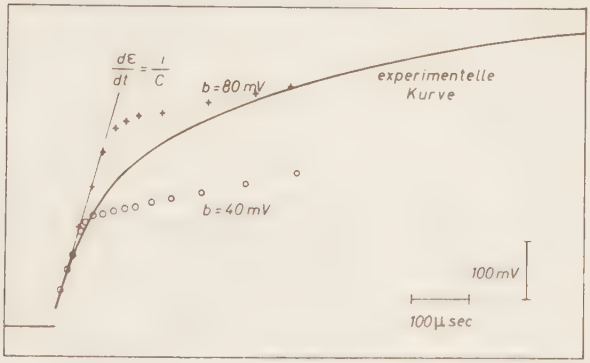


Abb.24: Vergleich des experimentellen und berechneten Potential-Zeit-Verlaufs für die Abb.23.

Ausgezogene Kurve:experimenteller Verlauf.
Kreuze: berechnet mit b=80mV.
Kreise: berechnet mit b=40mV

232. Auswertung der Einschaltmessungen

Da die Potential-Zeit-Kurve nicht mit dem berechneten Verlauf übereinstimmt, ist die Bestimmung der reinen Durchbrittsüberspannung η_D von zusätzlichen Annahmen über den Grund der Abweichung abhängig.

a) Im allgemeinen erfolgt die Auswertung so, daß man den stationären Verlauf der LK (nach Gl.(231.1) ist das $d\epsilon/dt = ki_F = ki_2$) auf den Schnittpunkt mit der Doppel-

schichtgeraden ($d\varepsilon/dt=i_2/C$) extrapoliert. Die Potentialdifferenz des Schnittpunktes zum Anfangspotential, das um den Ohmschen Spannungsabfall η_Ω erhöht ist, ergibt die Überspannung η_a (Abb.25). Die Abweichungen im Verlauf der Potential-Zeit-Kurve könnten z.B. mit der Heterogenität der Oberfläche erklärt werden. Wenn ein geringer Prozentsatz der Adsorptionsplätze eine geringere Austauschstromdichte und einen kleineren b-Faktor hat als die übrigen, so werden bei Stromerhöhung zuerst die Plätze mit kleinem b-Wert besetzt. Erst nach Aufladung dieser Oberflächenbereiche entspricht die Elektrodenreaktion wieder der Reaktion vor dem Umschalten. In diesem Falle ist η_a also identisch mit der gesuchten Überspannung η_D.

b) Es ist aber auch denkbar, daß bei höherer Stromdichte der stationäre Zustand der Elektrode - z.B. durch Abscheidung eines langsam abreagierenden Zwischenproduktes - ein anderer ist als bei niedriger Stromdichte. Dann ist $\eta_a > \eta_D$. Nach dem Umschalten ändert sich das Potential mit der bei der höheren Stromdichte i_2 geflossenen Faradayschen Lademenge Q'_F zunächst viel stärker, als es dem stationären Verlauf der LK entspricht. In diesem Falle muß man die Punkte berücksichtigen, für die $Q'_F \approx 0$. Das kann so geschehen, daß man an die Kurve Tangenten mit verschiedenen Neigungen, z.B. 3/4, 1/2 oder 1/4 der Steigung der Doppelschichtgeraden, anlegt. An den Berührungspunkten ist die Faradaysche Stromdichte i_F=1/4,1/2 oder 3/4 der äußeren Stromdichte i_2. Der Abstand des Berührungspunktes vom Anfangspotential ist dann die gesuchte Überspannung (in Abb.25 mit η_b bezeichnet) der zugehörigen Stromdichte i_F. Da nach diesem Verfahren der Einfluß von Q'_F aber nicht ausgeschaltet wird, ist das Verfahren nur für Punkte anwendbar, die sehr nahe an der Doppelschichtgeraden liegen, weil Q'_F dann noch sehr klein ist. Daher muß die ermittelte Überspannung von der gewählten Stromdichte i_F abhängen. In Abb.26 ist das für $i_F=i_2/4$ (η_1),

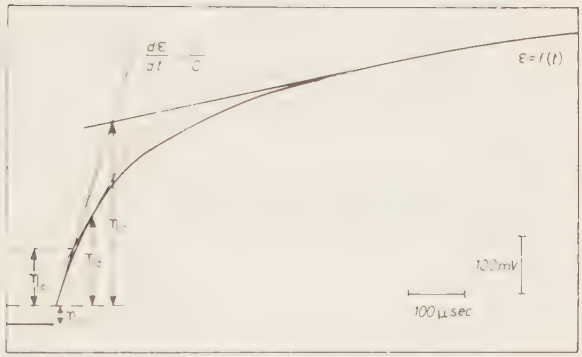


Abb.25: Auswertungsmöglichkeiten zur Ermittlung der Durchtrittsüberspannung, dargestellt für das Oszillogramm der Abb.23

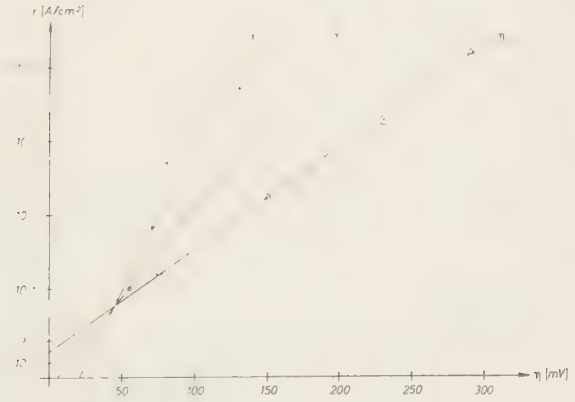


Abb.26: Abhängigkeit von η_b von der gewählten Faradayschen Stromdichte.

$i_2/2$ (η_2) und $3i_2/4$ (η_3) gezeigt: Die Überspannung nimmt mit wachsendem i_F zu. Für $i_F=i_2/4$ kommt man der Bedingung $Q'_F \approx 0$ schon sehr nahe. Noch kleinere Faradaysche Stromdichten lassen sich aus den Oszillogrammen nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. Für größere Faradaysche Ströme wird Q'_F wesentlich größer als Null. Das optimale Auswerteverfahren ist also das für $i_F=i_2/4$. Die Gerade für η_1 schneidet bei $\eta=0$ die Stromachse aber nicht, wie zu erwarten wäre, bei i_1, sondern bei viel kleineren Stromdichten. Das deutet darauf hin, daß dieses Verfahren b-Faktoren einer prozentual verschwindenden Nebenreaktion liefert.

c) Weitere Auswertungsmöglichkeiten, die sich auf die ersten bei der höheren Stromdichte abgeschiedenen Coulomb beziehen, ergeben sich durch Auswertung der Gleichung (231.10). Dies ist jedoch kompliziert, da die Konstanten k_2 und k_3 für jede Messung getrennt ermittelt werden müssen. Diese Auswertung kann aber durch ein einfaches graphisches Verfahren ersetzt werden. In einer ausführlichen Rechnung wurde gezeigt, daß man in guter Näherung die Überspannung erhält, wenn man für $i_F=i_2/2$ die Tangente bis zum Schnittpunkt mit der Doppelschichtgeraden verlängert. Dieser Schnittpunkt liefert die Überspannung η_c (Abb.25). In Abb.27 sind die Ergebnisse der 3 Auswerteverfahren für mehrere Stromdichten zusammengestellt. Die Werte für die Verfahren b) und c) liegen auf einer

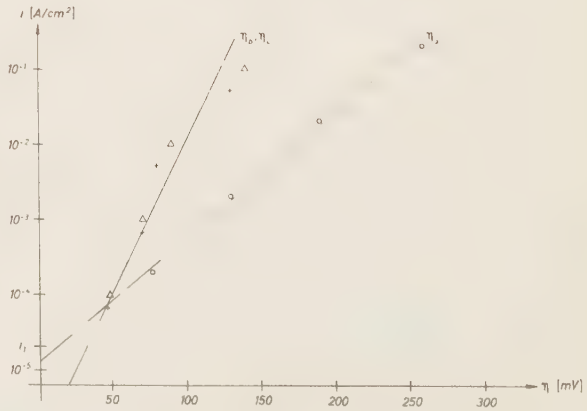


Abb.27: Stromdichte in Abhängigkeit vom Potential nach den Verfahren a,b,c.

Geraden mit einer wesentlich kleineren Steigung als die Werte für η_a. Andere Meßmethoden liefern b-Werte, die den nach a) gewonnenen gleichen oder noch größer sind, während die nach b) und c) gewonnenen Werte viel zu niedrig ausfallen. Schließlich deutet die Tatsache, daß nur die Gerade für η_a die Stromachse bei i_1 schneidet, darauf hin, daß η_a die gesuchte Überspannung ist, während η_b und η_c einer Nebenreaktion zuzuordnen ist. Aus diesen Überlegungen heraus sind in den folgenden Diagrammen die Überspannungswerte nach Verfahren a) angegeben. Die sich nach den anderen Verfahren ergebenden Werte sind nur durch gestrichelte Geraden angedeutet.

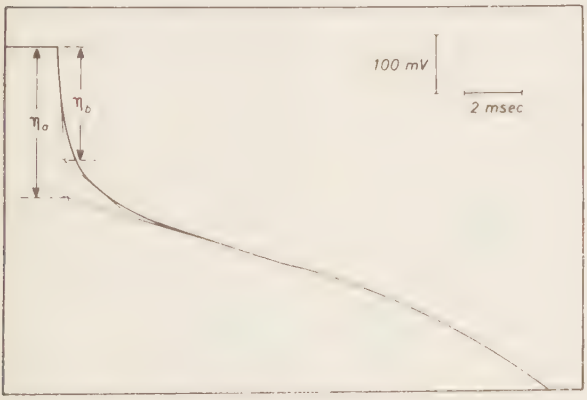


Abb.28: Oszillogramm einer kathodischen Einschaltmessung, ausgehend von der kathodischen LK (i_1=20µA/cm^2, i_2=20mA/cm^2, θ_a=1)

Auch die kathodischen Einschaltmessungen sind nicht eindeutig auswertbar, da die Reduktion der Schicht allmählich einsetzt und erst nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand erreicht wird. Durch Überlegungen, die zu den oben angestellten völlig analog sind, gelangt man wieder zu zwei Verfahren, die in Abb.28 dargestellt sind. Ein kleiner Teil der Deckschicht scheint leichter reduziert zu werden als der übrige Teil. Verfahren a) bezieht sich auf die Hauptmenge und ist daher hier vorgezogen worden.

233. Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential und Bedeckungsgrad

Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential bei konstantem Bedeckungsgrad wurde nun nach dem im vorigen Abschnitt behandelten Verfahren a) aus Impulsmessungen mit verschiedener Stromdichte ermittelt. Bei anodischen Messungen wurde von verschiedenen Potentialen der 20µA-LK - entsprechend verschiedenen Bedeckungsgraden - ausgegangen. Die Bedeckungsgrade wurden wie in Abschnitt 222 ermittelt. Auch die kathodischen Messungen wurden auf die kathodische LK von 20µA bezogen, wurden aber schon im Doppelschichtgebiet durchgeführt. Daher gehen die kathodischen Tafelgeraden bei höheren Bedeckungsgraden nicht mehr durch den Punkt bei 20µA/cm^2. Für die anodischen Messungen ist dagegen auch die LK mit 20µA ein Meßpunkt, der auf der Tafelgeraden liegt.

Die Meßergebnisse wurden in der Abb.29 zusammengefaßt. Es ergeben sich für jeden Bedeckungsgrad Geraden, deren reziproker Anstieg gleich dem b-Faktor ist. Von den kathodischen Messungen sind nur zwei Meßserien durch Quadrate (Θ=0,25) und Dreiecke (Θ=1) einzeln gekennzeichnet. Von den anderen kathodischen Messungen sind nur die Tafelgeraden eingezeichnet, da das Diagramm sonst zu unübersichtlich würde. Die nach

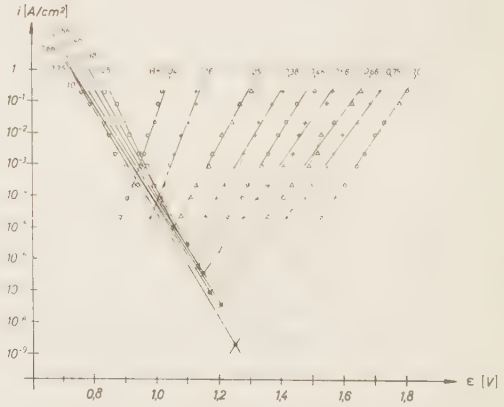


Abb.29: Abhängigkeit der anodischen und kathodischen Stromdichte vom Potential bei verschiedenem Θ beim pH=0,3 und 25°.

dem Verfahren b) erhaltenen Geraden sind nur gestrichelt eingetragen. Die Schnittpunkte der anodischen und kathodischen Geraden sind durch volle Kreise markiert. Die Deutungsmöglichkeit der zugehörigen Potentiale und Stromdichten wird im Abschnitt 235 behandelt.

Die b-Werte, die aus Abb.29 folgen, sind in Tab.3 zusammengestellt. Sie steigen mit dem Bedeckungsgrad zunächst an und fallen mit beginnender Sauerstoffentwicklung ($\theta \to 1$) etwas ab.

Die Funktion $\log i = f(\theta)$ kann der Abb.29 entnommen werden, wenn man einen senkrechten Schnitt durch das Diagramm legt (konstantes Potential) und die $\log i$-Werte gegen den zugehörigen Bedeckungsgrad aufträgt, wie es in Abb.30 für verschiedene Potentiale geschehen ist. Man erhält für mittlere Bedeckungsgerade gute Geraden, denen sich auch die extrapolierten Werte ($i < 10 \mu A/cm^2$) gut anpassen.

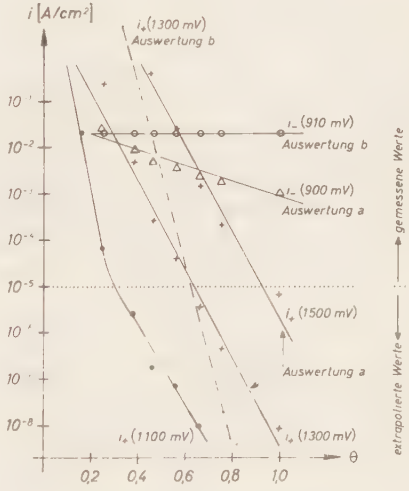


Abb.30: Abhängigkeit der anodischen (i_+) und kathodischen (i_-) Stromdichte vom Bedeckungsgrad (entnommen aus Abb.29)

Lediglich bei kleinem θ ($\theta < 0{,}3$) ergeben sich Abweichungen. Wertet man nach dem Verfahren b) aus, so ergeben sich wesentlich steilere Geraden, die in Abb.30 gestrichelt eingezeichnet ist. Die kathodischen Geraden verlaufen wesentlich flacher, nach dem Verfahren b) ist i_- sogar vom Bedeckungsgrad unabhängig. Alle bisherigen Angaben beziehen sich auf den anodisch eingestellten Bedeckungsgrad. Geht man dagegen von einer Monoschicht aus und stellt den

Bedeckungsgrad kathodisch ein, ergibt sich für die Überspannung als Funktion der Stromdichte die Abb.31. In diesem Fall nimmt bei konstantem Potential die Stromdichte mit dem Bedeckungsgrad zu, wobei wieder eine logarithmische Beziehung gilt (Abb.32). Die b-Faktoren sind konstant 55-60mV. In die anderen Diagramme sind diese Werte nicht mit aufgenommen worden, da der kathodisch eingestellte Bedeckungsgrad nicht dem anodisch eingestellten entspricht.

Geht man nicht von einer Monoschicht, sondern nur von anodisch eingestellten Bedeckungsgraden von 0,4 oder 0,7 aus, erhält man Diagramme, die der Abb.31 gleichen, die b-Faktoren liegen bei ca. 55mV.

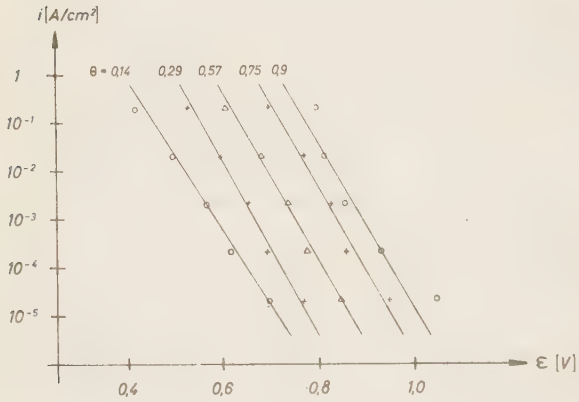


Abb.31: Potential-Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte bei kathodisch eingestelltem Bedeckungsgrad

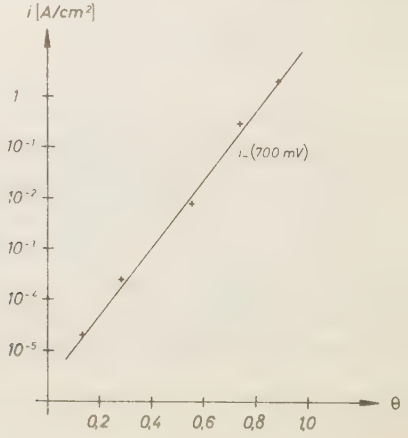
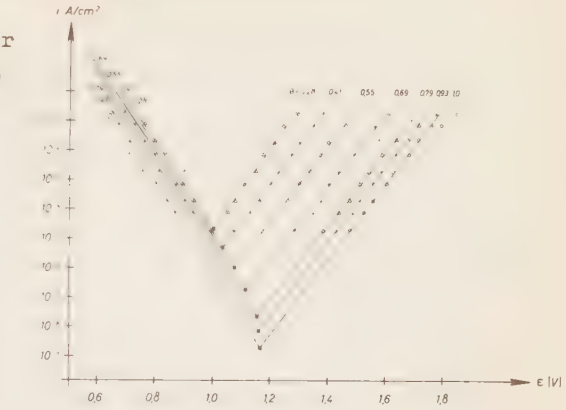
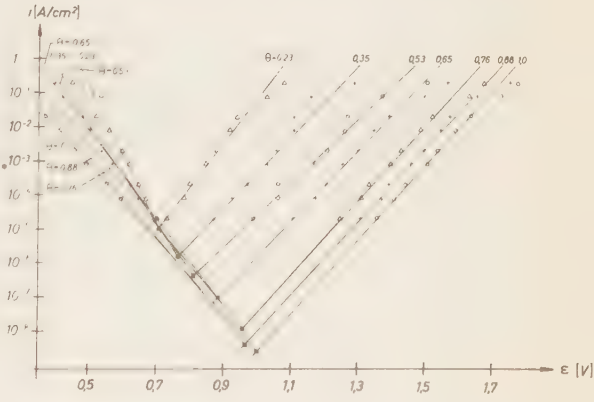


Abb.32: Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte vom Bedeckungsgrad (Werte aus Abb.31)

234. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom pH-Wert

Zur Ermittlung der Reaktionsordnungen der OH'- und $H^{\cdot}$-Ionen muß die Stromdichte als Funktion des pH-Wertes bei konstantem Potential ε und Bedeckungsgrad Θ untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden Strom-Spannungsdiagramme vom Typ der Abb.29 bei den pH-Werten 3,0;6,0; 11,7 und 13,9 aufgenommen, die in den Abb.33-36 wiedergegeben sind. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengefaßt. Man sieht, daß die Form der Diagramme im Prinzip erhalten bleibt, aber die b-Werte sind in neutraler Lösung etwas größer als in stark sauren oder alkalischen Lösungen. Auch die Abhängigkeit der Stromdichte vom Bedeckungsgrad ist bei allen pH-Werten dieselbe, wie die





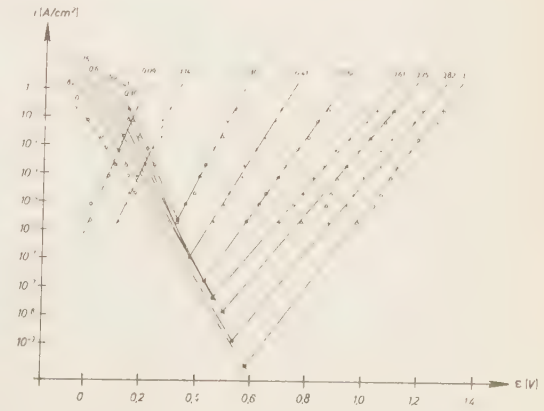


Abb.33-35:Stromspannungsdiagramme beim pH 3,0;6,0 und 11,7

Tabelle 3

b-Faktoren bei verschiedenen Bedeckungsgraden und pH-Werten in [mV]

	pH 0,3		pH 3,0		pH 6,0		pH 11,7		pH 13,9	
	θ	b	θ	b	θ	b	θ	b	θ	b
anodisch	0,04	35					0,09	40		
	0,16	35					0,14	45	0,14	40
	0,25	55	0,28	70	0,23	75	0,30	50	0,28	50
	0,38	60	0,41	73	0,35	95	0,41	60	0,43	65
	0,46	62	0,55	77	0,53	105	0,50	70	0,57	75
	0,56	70	0,69	80	0,65	95	0,61	87	0,71	85
	0,66	75	0,79	80	0,76	92	0,75	85		
	0,75	75	0,93	80	0,88	92	0,82	82	0,86	90
	1,0	70	1,0	77	1,0	92	1,0	75	1,0	72
kathodisch	0,25	45	0,28	70	0,23	50	0,30	45	0,28	40
	0,38	55	0,41	70	0,35	65	0,41	45	0,43	45
	0,46	60	0,55	65	0,53	70	0,50	60	0,57	55
	0,56	65	0,69	65	0,65	80	0,61	60		
	0,66	60	0,79	65	0,76	80	0,75	65	0,71	57
	0,75	65	0,93	65	0,88	80	0,82	65	0,86	60
	1,0	60	1,0	65	1,0	90	1,0	65	1,0	62

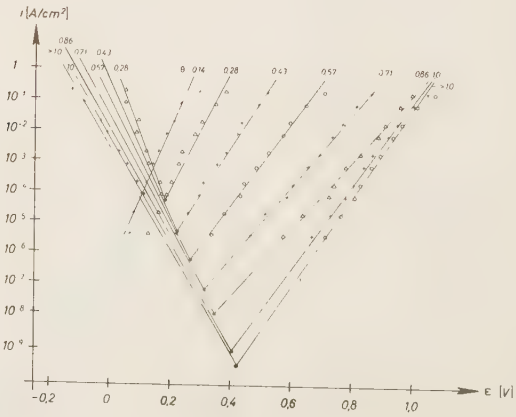


Abb.36: Strom-spannungs-diagramm beim pH 13,9

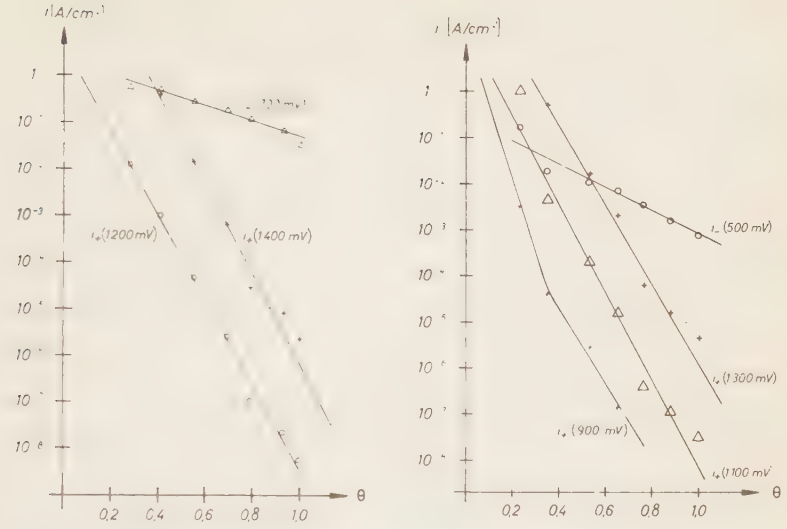


Abb.37 u. 38: Abhängigkeit der anodischen und kathodischen Stromdichten vom Bedeckungsgrad beim pH 3 (Abb.37) und pH 6 (Abb.38).

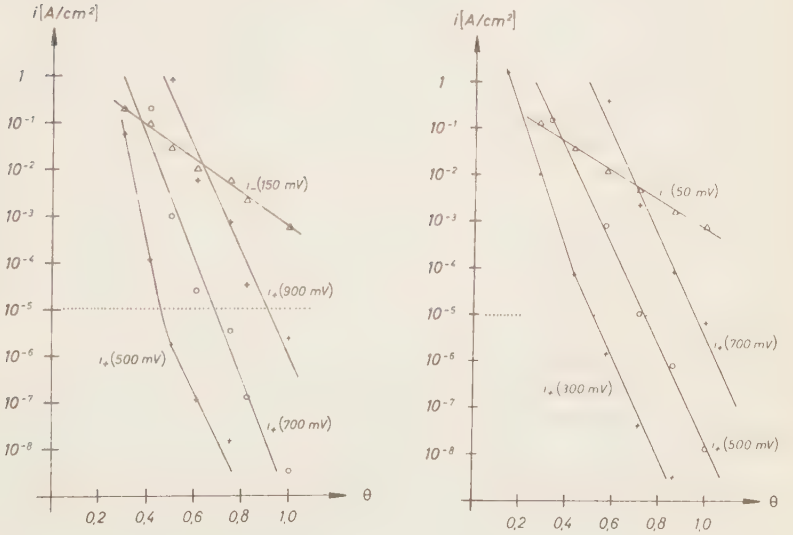


Abb.39 u.40: Diagramme beim pH 11,7 und 13,9

Abb.37-40 zeigen. In dem Diagramm $\log i = f(\Theta)$ erhält man bei mittleren Θ gute Geraden, bei $\Theta < 0{,}3$ werden die Kurven etwas steiler. Die Grenze zwischen experimentellen und extrapolierten Werten ist wie in Abb.30 punktiert eingetragen.

Weiterhin wurden anodische und kathodische LKK mit $20\mu A/cm^2$ über den gesamten pH-Bereich aufgenommen und die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom LK-Potential ermittelt. Das Ergebnis dieser Messungen ist die Kurvenschar der Abb.41. Aus diesem Diagramm kann rein formal die Reaktionsordnung für das H^+- bzw. das OH'-Ion bestimmt werden. Wegen des Ionenproduktes des Wassers ist aber $\nu_{OH'} = -\nu_{H^+}$. Somit kann eine ermittelte Abhängigkeit $i_+ = k_+ c_{OH'}$ auch durch $i_+ = k'_+ / c_{H^+}$ gedeutet werden. Hier wird für die anodische Stromdichte zunächst $\nu_{OH'}$ und für die kathodische ν_{H^+} ermittelt. Diese Größen werden in Abschnitt 323 ff eingehend diskutiert. Die Bestimmung der Reaktionsordnung kann nun auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

a) Man entnimmt der Abb.41 für einen bestimmten Bedeckungsgrad die LK-Potentiale und trägt diese gegen die zugehörigen pH-Werte auf (Abb.42). Die Steigung $(d\varepsilon/dpH)_{i_+,\Theta} = - b \cdot \nu_{OH'}$ enthält die Reaktionsordnung der OH'-Ionen im Falle der anodischen Werte. Für die kathodischen Werte ergibt sich $(d\varepsilon/dpH)_{i_-,\Theta} = - b\nu_{H^+}$. Legt man nun mittlere b-Werte aus Tab.3 zugrunde, kann die Reaktionsordnung der OH' - bzw. H^+-Ionen berechnet werden.

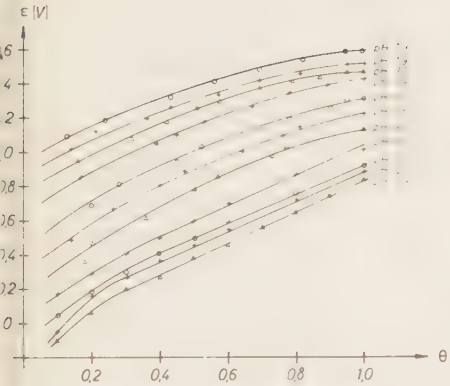


Abb.41: Das Ladekurvenpotential als Funktion des Bedeckungsgrades bei verschiedenen pH-Werten. i = 20µA/cm^2

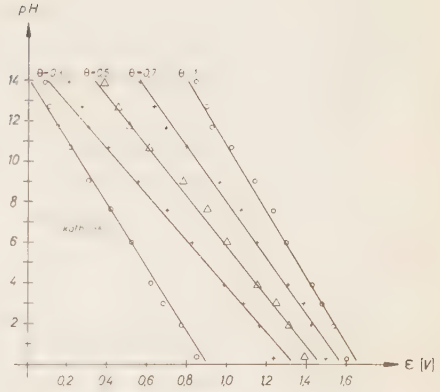


Abb.42: Änderung des Ladekurvenpotentials mit dem pH-Wert. θ und i konstant.

Es ergeben sich für die anodische Ladekurve

θ	$b \cdot \nu_{OH'}$	b	$\nu_{OH'}$
0,3	90mV	75mV	1,2
0,5	80mV	80mV	1,0
0,7	70mV	85mV	0,82
1,0	60mV	80mV	0,75

und für die kathodische Ladekurve

θ	$b\nu_{H'}$	b	$\nu_{H'}$
1,0	60mV	60mV	1,0

Die pH-Abhängigkeit der LKK ist von Vetter u.Berndt (4) schon gemessen worden. Dieser Arbeit lassen sich für (dε/dpH)die gleichen Werte entnehmen.

b) Die zweite Methode besteht in der direkten Ermittlung der Funktion log i=f(pH) bei konstantem Potential und Bedeckungsgrad. Die Werte entnimmt man Abb.41 mit Hilfe der b-Faktoren aus Tab.3. Man wählt ein beliebiges Potential bei beliebigem θ und ermittelt für irgendeinen pH die Potentialdifferenz zur 20µA-LK bei gleichem θ. Aus dieser Potentialdifferenz kann nach Gl.(233.1) die

Stromdichte berechnet werden. Dies wurde für verschiedene anodische Bedeckungsgrade und für die kathodische LK bei $\Theta=1$ durchgeführt (Abb.43-46). Es ergeben sich stets Geraden, deren Steigung die Reaktionsordnung ergibt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach Methode a) gewonnenen überein.

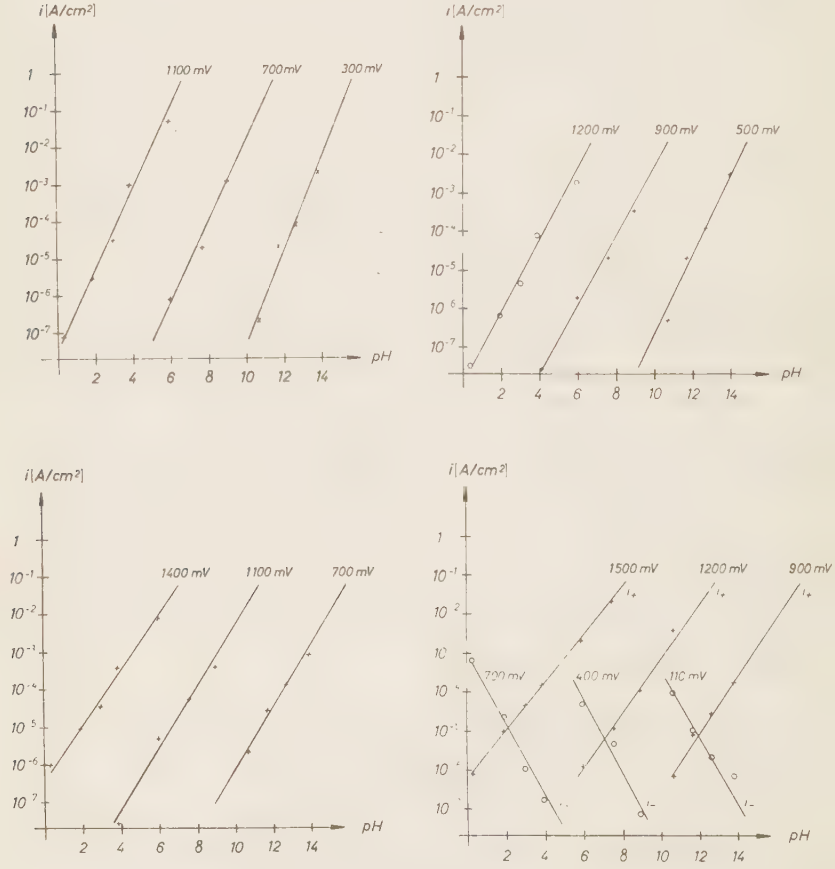


Abb.43-46: Der Logarithmus der Stromdichte als Funktion des pH. Potential und Bedeckungsgrad sind konstant. Die i-Werte sind aus Abb.41 berechnet.
Abb.43: $\Theta=0,3$; Abb.44: $\Theta=0,5$; Abb.45: $\Theta=0,7$; Abb.46: $\Theta=1,0$

235. Austauschstromdichten und Gleichgewichtspotentiale

Im Falle einer einfachen Durchtrittsreaktion schneiden sich die anodischen und kathodischen Tafelgeraden beim Gleichgewichtspotential. Die Stromdichte des Schnittpunktes ist die Austauschstromdichte, aus deren Konzentrationsabhängigkeit sich auch wieder die Reaktionsordnungen ermitteln lassen. Bei zwei hintereinandergeschalteten Reaktionen schneiden sich die Geraden jedoch nicht beim Gleichgewichtspotential. Auch ergänzen sich die anodischen und kathodischen Durchtrittsfaktoren nicht zu 1 (Vetter (5), S.132). Da über den genauen Mechanismus der Deckschichtbildung bisher nur Hypothesen aufgestellt werden können, und da insbesondere mit 2 hintereinander geschalteten Reaktionen gerechnet werden muß, ist die Deutung der in den Diagrammen 29 und 33-36 erhaltenen Schnittpunkte als Gleichgewichtspotential bzw. Austauschstromdichte fraglich. Der direkten Messung sind die Gleichgewichtspotentiale nicht zugänglich, solange der Elektrolyt nicht einer extremen Reinigung unterworfen wird (vgl.dazu Bockris u.Huq,(90)). Gleiches gilt für die Austauschstromdichten. Die Achsenabschnitte der Schnittpunkte werden daher als scheinbare Gleichgewichtspotentiale und Austauschstromdichten bezeichnet, um die Fragwürdigkeit dieser Größen zu unterstreichen.

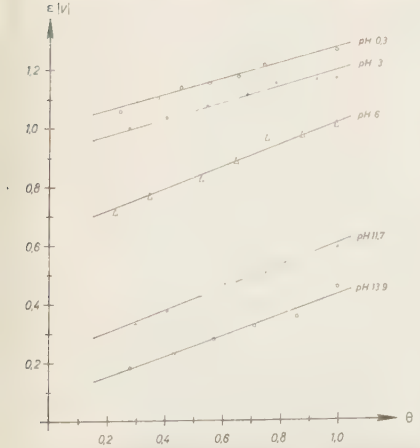


Abb.47: Scheinbares Gleichgewichtspotential als Funktion des Bedeckungsgrades bei verschiedenen pH-Werten

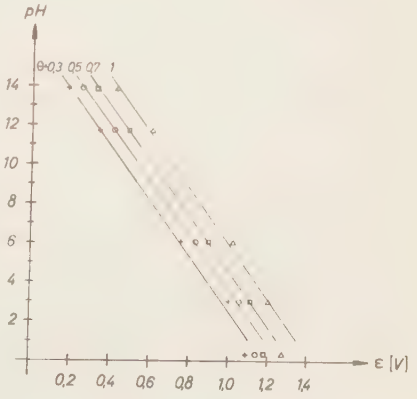


Abb.48: Gleichgewichtspotential als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Bedekkungsgraden

In Abb.47 sind die Gleichgewichtspotentiale als Funktion des Bedeckungsgrades, in Abb.48 als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Es ergibt sich aus Abb.48 für alle Bedeckungsgrade eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials um 70mV/pH-Einheit.

Die scheinbaren Austauschstromdichten sind in Abb.49 als Funktion des Bedeckungsgrades aufgetragen. Auch für die Austauschstromdichte gilt eine exponentielle Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, die vom pH-Wert nahezu unabhängig ist. Die Austauschstromdichte nimmt mit dem Bedeckungsgrad rasch ab und liegt i.a. unter der Störstromdichte von rund 0,5µA. Dadurch werden Gleichgewichtspotentialmessungen, wie oben bereits erwähnt, unmöglich. Auf Ruhepotentialmessungen, die sonst vielfach durchgeführt werden und praktisch keinen Wert haben, wurde hier daher ganz verzichtet. Ausschaltmessungen wurden abgebrochen, sobald die Faradaysche Stromdichte mit der Störstromdichte vergleichbar wurde (Abschnitt 25).

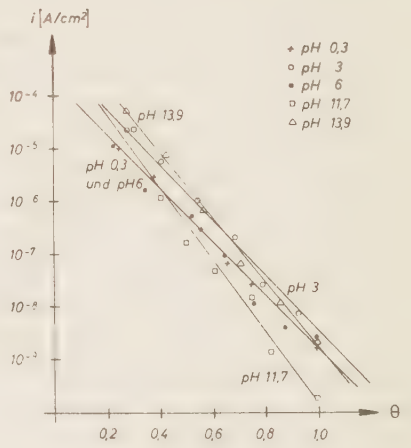


Abb.49: Der Logarithmus der scheinbaren Austauschstromdichte als Funktion des Bedeckungsgrades

Abb.49 ist auch in Ergänzung zu Abschnitt 224 und 225 zu diskutieren. Bei großer Austauschstromdichte würde auch bei äußerer Stromlosigkeit eine beliebige Belegung durch Reduktion besetzter und Oxydation freier Plätze in eine "Gleichgewichtsbelegung" übergehen. Der Unterschied zwischen anodisch und kathodisch eingestelltem Bedeckungsgrad würde entfallen. Tatsächlich ist die Austauschstromdichte aber so gering, daß sich in den experimentell zugänglichen Zeiten keine Gleichgewichtsbelegung einstellen kann.

24. Die Überspannung bei Variation der Stromdichte um den Faktor 10

Die galvanostatischen Einschaltmessungen gingen bisher bewußt von einem konstanten Elektrodenzustand aus. Diese Bedingung wurde nun fallengelassen, um zu untersuchen, ob für Schichten, die in kurzen Zeiten gebildet wurden, dieselben Gesetze gelten wie für die langsam gebildete Schicht. Dazu wurden Einschaltmessungen durchgeführt, die von verschiedenen Stromdichten ausgingen, die Stromdichte wurde aber immer nur auf ein Zehntel oder das Zehnfache umgeschaltet. Die gemessene Überspannungsänderung ist dann gleich dem b-Faktor. Die Einschaltmessungen waren gut auswertbar, da das Stromdichteintervall gering war. Die Ausschaltmessungen (auf ein Zehntel der anfänglichen Strom-

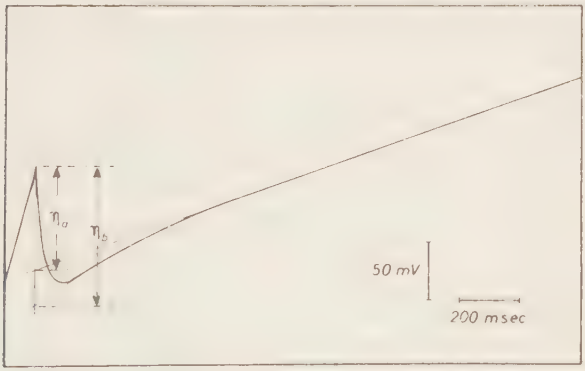


Abb.50: Oszillogramm des Umschaltvorgangs auf ein Zehntel der Anfangsstromdichte. i_1=2mA/cm^2; i_2=0,2mA/cm^2

dichte) lassen jedoch wieder zwei Deutungen zu, je nachdem, ob man vom stationären Verlauf (η_a) oder vom Anfangsverlauf (η_b) ausgeht (Abb.50). In Analogie zu dem in Abschnitt 225 über die Restladekurve Gesagten fällt das Potential zunächst unter den Wert, der der stationären LK

entsprechen würde, steigt dann aber wieder rasch an und geht in den stationären Verlauf über. (In Abschnitt 225 wurde das nicht beobachtet, weil das Verhältnis der Stromdichten viel größer war). Dieses aus Abschaltmessungen ermittelte η_a ist aber trotzdem meist noch größer als die aus Einschaltmessungen ermittelte Überspannung. In Tab.4 sind diese Ergebnisse zusammengestellt. Für ein bestimmtes Stromdichtepaar ist in der ersten Spalte (z.B.0,2-2mA/cm^2) der b-Faktor aus Einschaltmessungen angegeben. Die zweite Spalte enthält die b-Faktoren aus Abschaltmessungen (z.B.2-0,2mA/cm^2) mit η_a und η_b als unterer bzw. oberer Grenze.

Tabelle 4

b-Faktoren bei verschiedenen Bedeckungsgraden und verschiedenen Stromdichten in [mV]

θ	0,2-2 [mA/cm^2]	2-0,2 [mA/cm^2]	2-20 [mA/cm^2]	20-2 [mA/cm^2]	20-200 [mA/cm^2]	200-20 [mA/cm^2]	0,2-2 [A/cm^2]	2-0,2 [A/cm^2]
0,1	37	28	40	33	47	55	155	90
0,2	38	28- 57	67	55- 80	92	75- 95	160	115-130
0,3	45	58- 82	73	75-100	102	90-123		120-147
0,4	47	85-118	73	85-115	100	88-117	195	100-158
0,5	48	83-110	85	80-118	105	115-137	190	100-155
0,6	62	60-105	95	80-120	108	105-140	172	108-143
0,7	65	60- 93	93	80-110	93	100-137	108	112-143
0,8	70	70- 95	88	78-105	85	92-125	105	115-133
0,9	85	68- 93	78	80- 98	80	100-123	100	110-125
1,0	85	80- 88	85	88-100	85	98-112	103	115-128

Allgemein läßt sich sagen, daß die Überspannung mit steigendem θ zunächst zunimmt, um oberhalb 0,6 - 0,7 mit Beginn der Sauerstoffentwicklung wieder abzunehmen. Außerdem nimmt der b-Faktor aber auch mit der Stromdichte zu, während aus den Einschaltmessungen im vorigen Abschnitt konstante b-Werte resultierten. Diese Änderung des b-Faktors bei Änderung der Schichtbildungsgeschwindigkeit wird durch die folgenden Messungen noch bestätigt.

25. Ausschaltmessungen

Eine Ergänzung der Einschaltmessungen bilden Ausschaltmessungen, bei denen nach Abschalten des Stromes das Potential als Funktion der Zeit gemessen wird. Im Bereich der Sauerstoffentwicklung sind solche Messungen verschiedentlich durchgeführt worden (15,88,90,91), für die Deckschichtbildung gibt es nur qualitative Untersuchungen (9,11).

Wenn für die Faradaysche Stromdichte eine Tafelgleichung

$$\varepsilon = a + b \cdot \log i_F = a + b' \cdot \ln i_F \qquad (25.1)$$

gilt, und wenn die Doppelschichtkapazität C konstant ist, läßt sich aus den Ausschaltkurven der Tafelfaktor b durch folgende Rechnung ermitteln (88,91).

Da der Strom im äußeren Stromkreis Null ist, muß der durch die Elektrode fließende Faradaysche Strom gleich dem negativen Kapazitätsstrom sein:

$$i_F = -i_C \qquad (25.2)$$

Aus der Differentiation von (25.1) nach t folgt unter Verwendung der Beziehung zwischen i_C und der Potentialänderung

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{b' \cdot di_F}{i_F \cdot dt} = \frac{i_C}{C} = -\frac{i_F}{C} \qquad (25.3)$$

Durch Trennung der Variablen und Integration in den Grenzen von i_1 (Strom vor dem Abschalten) bis i_F (Strom zur Zeit t) bzw. von t=0 bis t ergibt sich

$$-\int_{i_1}^{i_F} \frac{di_F}{i_F^2} = \int_{t=0}^{t} \frac{dt}{b'C} \qquad (25.4)$$

$$\frac{1}{i_F} - \frac{1}{i_1} = \frac{t}{b'C} \qquad (25.5)$$

Führt man für i_F nach (25.1) das Potential ein

$$\frac{1}{\exp\left[(\varepsilon - a)/b'\right]} = \frac{1}{i_1} + \frac{t}{b'C} = \frac{b'C + i_1 t}{i_1 b'C}, \qquad (25.6)$$

folgt durch Logarithmieren

$$\varepsilon = a + b' \cdot \ln i_1 b'C - b' \cdot \ln(b'C + i_1 t) \qquad (25.7)$$

Für $i_l t \gg b'C$ vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\varepsilon = c - b \cdot \log t \quad , \tag{25,8}$$

wenn man alle konstanten Glieder in c zusammenfaßt. Durch Auftragung des Potentials gegen den Logarithmus der Zeit ergeben sich also Geraden mit dem Anstieg -b. Die Gültigkeit von Gl.(25.8) ist nach sehr kurzen Zeiten hin dadurch begrenzt, daß t vergleichbar mit $b'C/i_l$ wird. Mit den experimentellen Werten b'=50mV, C=50µF/cm^2 und i_l=0,5A/cm^2 folgt $b'C/i_l$=5µsec. Die Potentialmessung hat also erst ab ca. 20-50µsec Sinn. Nach längeren Versuchszeiten ist Gl.(25.8) nicht mehr anwendbar, da der durch Verunreinigungen hervorgerufene Störstrom i_S mit dem Faradayschen Strom vergleichbar wird. Aus Gl.(25.5) folgt dafür die Bedingung $t \ll b'C/i_S$. Bei einem Störstrom von 0,5µA/cm^2 wird die Faradaysche Stromdichte 5sec nach Abschalten des Stromes gleich der Störstromdichte. Daher wurden die Messungen nach 500msec abgebrochen, so daß der Meßbereich von 20µsec bis 500msec reichte.

Die Registrierung des Potentials erfolgte oszillographisch mit einer Geschwindigkeit von 50µsec/cm, so daß der ersten Kurve Werte für 25,50 und 250µsec nach Impulsende entnommen werden konnten (Abb.51). Mit Hilfe zusätzlicher Sägezahn- und Impulsgeneratoren wurde der Oszillograph außerdem noch 5,50 und 500msec nach dem Impulsende getriggert. Da die Änderung des Potentials in diesen Zeiten schon relativ klein ist, erscheint auf dem Oszillogramm nur eine horizontale Linie.

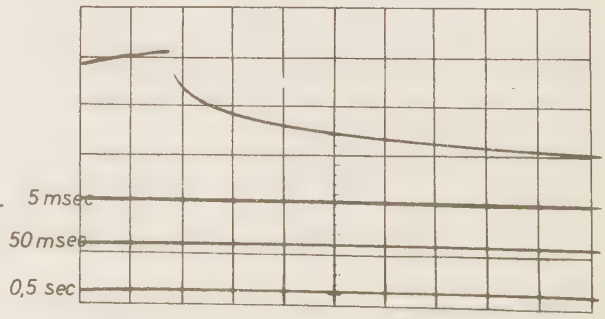


Abb.51: Oszillogramm einer Ausschaltmessung (0,9mC + Impuls mit 0,1mC/cm^2). Vertikalablenkung 100mV/cm. Horizontal 50µsec/cm

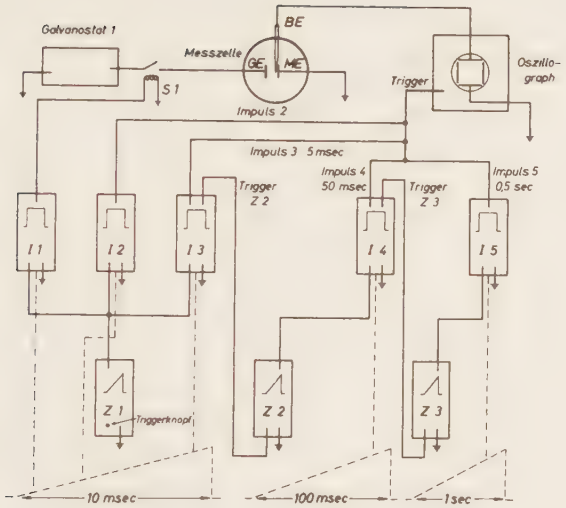


Abb.52: Skizze der Meßanordnung für die Ausschaltmessungen

Das Prinzip der Schaltung ist aus Abb.52 zu ersehen, in der in Analogie zur Abb.7 auch der schematische Verlauf der Sägezähne mit eingezeichnet ist. Vor der eigentlichen Messung wurde die zeitliche Verzögerung der Impulse oszillographisch kontrolliert und entsprechend nachjustiert. Der Galvanostat 1 wurde mit einem Impuls des Impulsgenerators I1 für 2msec eingeschaltet. Die Stromdichte des galvanostatischen Impulses wurde von 50-500mA/cm^2 variiert, so daß die Coulombzahlen 0,1-1mC/cm^2 betrugen. Für größere Lademengen wurden längere Impulse verwandt. Die Coulombzahlen entsprachen bei niedriger Stromdichte den Bedeckungsgraden 0,1 - 1 und > 1.

Die Ergebnisse der anodischen Ausschaltmessungen sind in Abb.53 eingetragen. Das Potential, bei dem der Strom abgeschaltet wurde (entnommen aus vollständigen LKK entsprechender Stromdichte) ist der Vollständigkeit halber mar-

kiert, für die Auswertung spielt es aber keine Rolle. Die Verbindung zur Ausschaltgeraden ist daher nur gestrichelt gezeichnet. Es ergeben sich bei allen Bedeckungsgraden fast über den ganzen Meßbereich Geraden, erst bei 500msec nimmt die Steigung etwas ab. Die Ergebnisse dieser

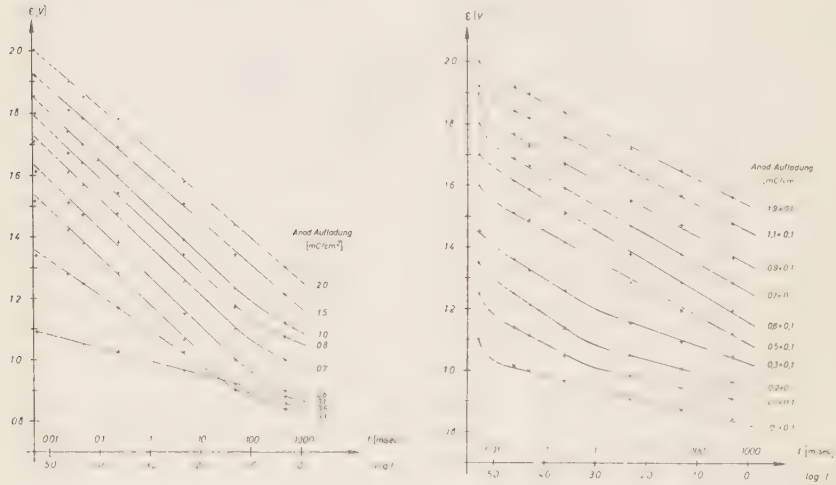


Abb.53 und 54: Potential als Funktion von log t bei Ausschaltmessungen. Die Verbindung zu dem neben der Ordinate markierten Anfangspotential ist nur gestrichelt eingetragen. Die Aufladung der Elektrode erfolgte mit dem Impuls (Abb.53) oder mit 20µA und nur zum Schluß mit einem Impuls von 0,1mC/cm^2 (Abb.54)

Messungen sind in den Spalten 2 und 3 der Tab.5 zusammengefaßt. Die aus den Ausschaltmessungen ermittelten b-Werte sind viel größer als die aus galvanostatischen Einschaltmessungen (Tab.3) ermittelten Werte. Dagegen stimmen die Werte mit den in Tab.4 angegebenen Werten für die Umschaltung des Stromes von 200 auf 20mA etwa überein, die sich auf in ähnlichen Zeiten gebildete Schichten beziehen.

Tabelle 5

b-Faktoren aus Ausschaltmessungen bei verschiedenen Bedeckungsgraden nach anodischen Impulsen

θ	Impuls [mC/cm^2]	b [mV]	Impuls [mC/cm^2]	b [mV]
0,1	0,1	42	0 +0,1	40
0,2	0,2	73	0,1+0,1	35- 90
0,3	0,3	110	0,2+0,1	45-110
0,4	0,4	130	0,3+0,1	60-100
0,5	0,5	157	0,4+0,1	80
0,6	0,6	160	0,5+0,1	90
0,7	0,7	157	0,6+0,1	100
0,8	0,8	157	0,7+0,1	100
0,9	0,9	155		
1,0	1,0	157	0,9+0,1	95
>1	1,5	145	1,1+0,1	85
>1	2,0	140	1,9+0,1	80

Wenn die Elektrode dagegen langsam (mit 20µA/cm^2) aufgeladen und dann nur noch mit einem kurzen anodischen Impuls (50mA in 200µsec = 0,1mC) polarisiert wird, erhält man eine bessere Übereinstimmung mit den Werten der Tab.3 (Abb.54, Spalte 4 und 5 der Tab.5).

Die b-Faktoren gehen nicht über 100mV hinaus. Bei niedrigem Bedeckungsgrad haben die Ausschaltgeraden einen Knick, der hier nicht gedeutet werden konnte.

Auch kathodische Ausschaltmessungen stimmen mit entsprechenden Einschaltmessungen nicht überein. Hier wurden Schichten, die anodisch mit 20µA/cm^2 und einer Lademenge von 0,5-1mC/cm^2 (θ=0,5 bzw.1) erzeugt wurden, mit Impulsen hoher Stromdichte reduziert. Es ergeben sich für den Bereich von 25µsec bis 5msec Geraden mit unterschiedlicher Steigung. Das Ende der Schichtreduktion wird durch verschwindendes b (konstant bleibendes Potential) angezeigt. Die höchsten b-Werte ergeben sich für $_kQ_O = 0,6\ _aQ_O$, bei $0,7\ _aQ_O$ ist die Schicht bereits reduziert.

Zwischen den beiden Bedeckungsgraden ergeben diese Messungen keinen Unterschied. Tab.6 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 6

b - Faktoren aus Ausschaltmessungen bei zwei anodisch eingestellten Bedeckungsgraden θ_a nach kathodischen Impulsen

kath. Impuls	θ_a=0,5 b [mV]	θ_a=1,0 b [mV]
0,05	45	40
0,10	70	65
0,20	80	80
0,30	100	85
0,40	95	85
0,50	25	100
0,60		145
0,70		30
0,80	20	25
1,0	15	12

26. Potentiostatische Messungen

Schließlich können die anodischen galvanostatischen Messungen durch anodisch potentiostatische ergänzt werden, bei denen der Bedeckungsgrad und die Stromdichte bei konstantem Potential als Funktion der Zeit gemessen werden. Zur Ableitung der dafür gültigen Beziehungen kann auf Grund der bisherigen Meßergebnisse von der Gleichung für die Stromdichte der Deckschichtbildung

$$i = i_+ = k_+ \cdot \exp(-k_1\theta)\ \exp(\varepsilon/b') = k'_+ \cdot \exp(-k_1\theta) \qquad (26.1)$$

ausgegangen werden, wenn das Potential konstant und so hoch ist, daß die kathodische Teilstromdichte vernachlässigt werden kann. Der Zuwachs von θ in der Zeiteinheit ist der Stromdichte proportional:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_3 \cdot i_+ \qquad (26.2)$$

Hierin ist k_3 eine Konstante, die nach $k_3=1/Q_{mono}$ aus der Coulombmenge errechnet wird, die zur Bildung einer Monoschicht erforderlich ist. Durch Kombination von (26.1) und (26.2) erhält man

$$\frac{d\theta}{dt} = k_3 k'_+ \cdot \exp(-k_1\theta) \qquad (26.3)$$

und durch Trennung der Variablen

$$\exp(k_1\theta)d\theta = k_3 k'_+ dt \ . \qquad (26.4)$$

Geht man bei den Messungen vom Bedeckungsgrad 0 zur Zeit t=0 aus, erhält man für den Bedeckungsgrad θ zur Zeit t durch Integration von (26.4) in diesen Grenzen

$$\exp(k_1\theta) - 1 = k_1 k_3 k'_+ t \qquad (26.5)$$

Für große Zeiten t ist $k_1 k_3 k'_+ t \gg 1$, so daß der Bedeckungsgrad durch die Beziehung

$$\theta = \frac{2{,}3}{k_1}\cdot\log t + \frac{2{,}3}{k_1}\cdot\log(k_1 k_3 k'_+) \qquad (26.6)$$

gegeben wird.

Die Auftragung θ oder die θ proportionale kathodische Lademenge Q_k gegen log t muß für konstantes Potential demnach Geraden mit dem Anstieg $2{,}3/k_1$ ergeben.

Zur Ermittlung der Funktion $\varepsilon=f(i)$ bei konstantem θ mußte noch die Stromstärke ermittelt werden. Sie konnte direkt gemessen werden. Die gemessene Stromstärke enthält bei höheren Bedeckungsgraden aber auch die eventuell sehr bedeutende Teilstromdichte der Sauerstoffentwicklung. Daher war die indirekte Ermittlung der Stromdichte aus dem Zuwachs der kathodischen Lademengen mit der Zeit vorteilhafter, weil diese Stromdichte ausschließlich die Teilstromdichte der Deckschichtbildung liefert. Das ergibt insbesondere im Bereich der Sauerstoffentwicklung eine Überlegenheit der potentiostatischen Messungen gegenüber den galvanostatischen. Berücksichtigt man, daß die kathodische Lademenge etwa die Hälfte der anodischen Lademenge beträgt, gilt

$$i_+ = \frac{2dQ_k}{dt} = \frac{2dQ_k}{(d\log t)\cdot 2{,}3t} \qquad (26.7)$$

oder

$$\log i_+ = \log\left(\frac{d\Theta_k}{d\log t}\right) + \log 2/2{,}3 - \log t \qquad (26.8)$$

Nach dieser Gleichung sind die Stromdichten aus dem Anstieg der Geraden $\Theta_k = f(\log t)$ und dem Logarithmus der Zeit zugänglich. Diese Werte stimmen mit den oszillographisch gemessenen Stromstärken überein, solange die Sauerstoffentwicklung noch nicht eingesetzt hat, dann sind die gemessenen Werte natürlich um Vieles zu groß.

Eine andere Auswertungsmöglichkeit potentiostatischer Messungen ergibt der Vergleich der Potentiale und Bedeckungsgrade bei konstanter Stromdichte. Für diesen Fall folgt aus Gl.(26.1)

$$\left(\frac{d\theta}{d\varepsilon}\right)_i = \frac{1}{k_1 \cdot b'} \qquad (26.9)$$

Wenn k_1 aus anderen Messungen bekannt ist, kann also wiederum der Tafelfaktor $b = b' \cdot 2{,}3$ ermittelt werden. Die in diesem Fall etwas unübersichtliche Bedingung der konstanten Stromdichte kann durch die Bedingung konstante Zeit ersetzt werden, da nach Gl.(26.7) i_+ nur noch von der Zeit und nicht mehr vom Potential abhängt. Man kann also direkt die bei konstanter Zeit bei verschiedenen Potentialen ermittelten Bedeckungsgrade gegen das Potential auftragen und nach (26.9) auswerten.

Experimentell wurde wie folgt vorgegangen. Zur Erlangung eines reproduzierbaren Elektrodenzustandes wurde eine Monoschicht gebildet und die Elektrode bis zur Bildung einer Wasserstoffschicht reduziert. Dann wurde die Elektrode durch Einschalten des Potentiostaten eine bestimmte Zeit

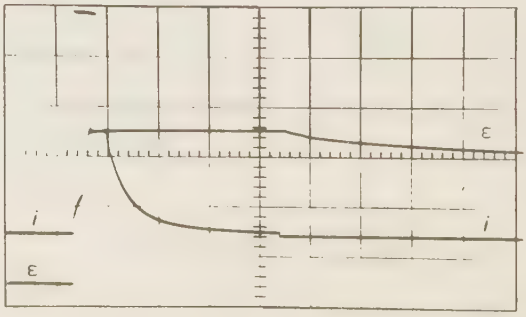


Abb.55: Oszillogramm der Stromstärke i und des Potentials ε eines potentiostatischen Impulses. Vertikalablenkung 500mV/cm für die Potentialmessung, 10V/cm für die Stromstärkemessung (R_3=200Ω). Horizontalablenkung 500µsec/cm.

(2msec bis 1000sec) auf ein bestimmtes Potential gebracht. Abb.55 zeigt ein Oszillogramm der Stromdichte und des Potentials für den potentiostatischen Impuls. Die Stromstärke steigt von i=0 momentan auf einen Grenzwert, der durch die Leistungsfähigkeit des Potentiostaten und den Außenwiderstand (Meßwiderstand, Elektrolyt- und Durchtrittswiderstand) bedingt ist.
Von diesem Grenzwert fällt die Stromstärke exponentiell ab, bis sie bei Impulsende schlagartig auf Null zurückgeht. Das vorgegebene Sollpotential (1500mV) wird während dieses Impulves erst nach ca.200µsec erreicht, dann bleibt das Potential konstant. Nach Impulsende wurde auf einen galvanostatischen kathodischen Strom umgeschaltet, so daß das Potential nach dem potentiostatischen Impuls wieder abfällt.
Sofort nach Ende des potentiostatischen Impulses wurde eine kathodische LK mit 10µA/cm^2 aufgenommen und aus ihr die kathodische Lademenge Q_k (bis zum Potential von 500mV) ermittelt. Der Knickverstärker wurde während der potentiostatischen Messungen abgeschaltet. Bei der Aufnahme der kathodischen LKK mußten die Zuleitungen vom Meßwiderstand zum Oszillographen abgeschaltet werden, da sonst über Meß- und Gegenelektrode ein Strom floß, der das Ergebnis verfälschte.

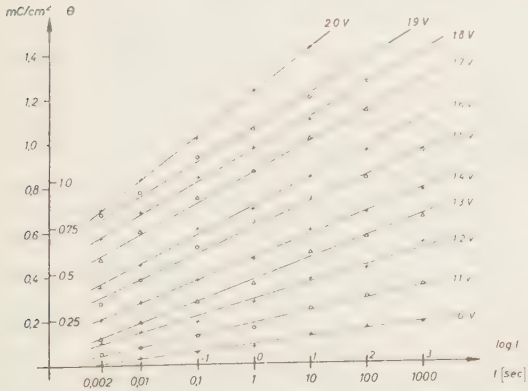
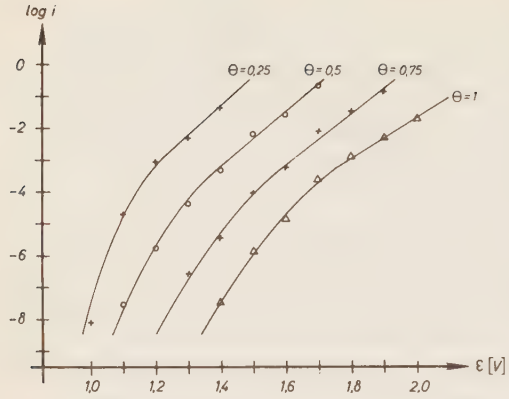


Abb.56: Die kathodische Lademenge als Funktion von logt bei konstantem Potential.

Die Auswertung der Messungen ergab das Q_k=f(logt)-Diagramm (Abb.56), das in Übereinstimmung mit Gl.(26.6) für jedes Potential Geraden ergibt. Der Anstieg der Geraden nimmt mit dem Potential merklich zu (Tab.7). Aus der Abb.56 ist weiter ersichtlich, daß die in Abschnitt 113 definierte Mono-



schicht ein willkürlicher Begriff ist. Wenn die Sauerstoffentwicklung von der Schichtbildungsreaktion getrennt werden kann, treten in der Schichtbildung keinerlei Unstetigkeiten auf.

Abb.57: Stromspannungskurven, berechnet aus Abb.56

Dies Ergebnis unterstützt die Vorbehalte, die in Abschnitt 225 gegen den Begriff der Monoschicht angeführt wurden. In Abb.56 ist der Bedeckungsgrad auf der Ordinate aber mit angegeben worden, um Vergleiche zu erleichtern.

Tabelle 7

Ergebnisse der potentiostatischen Messungen

ε	$\left(\frac{d\Theta}{d\log t}\right)_\varepsilon$ =2,3/k_1	$\lg\left(\frac{dQ_k}{dt}\right)_\varepsilon$ -0,06	Θ=0,25		Θ=0,5		Θ=0,75		Θ=1	
			log t	-log i	log t	-log i	log t	-log i	log t	-log i
1,0	0,036	-4,58	+3,6	8,1						
1,1	0,063	-4,34	+0,4	4,68	+3,2	7,54				
1,2	0,09	-4,18	-1,14	3,04	+1,6	5,78				
1,3	0,115	-4,08	-1,8	2,28	+0,3	4,38	+2,5	6,58		
1,4	0,12	-4,06	-2,7	1,36	-0,7	3,36	+1,4	5,46	+3,4	7,46
1,5	0,132	-4,02			-1,8	2,22	+0,05	4,07	+1,85	5,87
1,6	0,15	-3,96			-2,35	1,61	-0,7	3,26	+0,9	4,86
1,7	0,17	-3,91			-3,2	0,71	-1,8	2,11	-0,3	3,61
1,8	0,175	-3,9					-2,4	1,5	-1	2,9
1,9	0,18	-3,88					-2,9	0,98	-1,55	2,33
2,0	0,24	-3,76							-2	1,76
	b_{min} [mV]			35		50		60		68
	b_{max} [mV]			100		115		130		150

In Tab.7 sind die nach Gl.(26.8) berechneten Stromdichten für verschiedene Potentiale und Bedeckungsgrade angegeben. Mit diesen Werten wurde die Abb.57 gezeichnet. Die Punkte müßten für konstanten Bedeckungsgrad auf einer Geraden liegen, tatsächlich sind die Kurven aber gekrümmt, wobei der Tafelfaktor mit der Stromdichte steigt. Die minimalen und maximalen b-Faktoren, die sich aus der Steigung ergeben, sind in Tab.7 mit aufgeführt. Das gleiche Resultat liefert auch die Abb.58, in der der Bedeckungsgrad gegen das Potential bei konstanter Zeit aufgetragen ist. Die Punkte liegen auf Geraden, deren Steigung mit der Zeit deutlich zunimmt. Das bedeutet aber, daß die b-Werte in derselben Richtung abnehmen. In Tab.8 sind die nach Gl.(26.9) aus der Abb.58 berechneten b-Faktoren zusammengestellt. Mit zunehmender Zeit und abnehmendem Bedeckungsgrad fallen die b-Werte kontinuierlich ab.

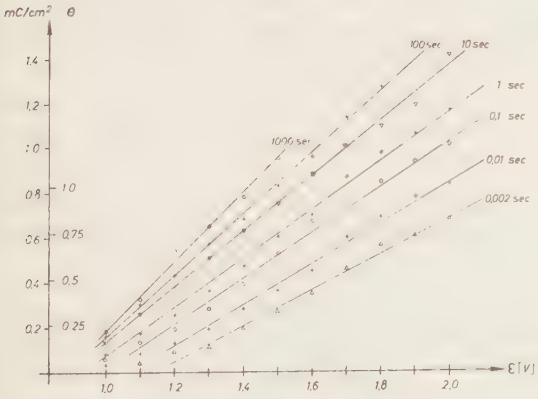


Abb.58: Die kathodische Lademenge als Funktion des potentiostatisch vorgegebenen Potentials bei konstanter Zeit

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ergebnisse potentiostatischer Messungen mit denen anderer übereinstimmen, sofern diese von ähnlichen Bildungsgeschwindigkeiten der Schicht ausgehen. Der besondere Vorteil der potentiostatischen Messungen liegt darin, daß das Schichtdickenwachstum auch noch verfolgt werden kann, wenn schon Sauerstoffentwicklung einsetzt. Interessant ist schließlich noch der Vergleich der katho-

dischen LKK nach potentiostatischen Impulsen verschiedener Zeit (Abb.59) und Impulsen konstanter Zeit, aber verschiedenen Potentials (Abb.60). In beiden Fällen wird die kathodische LK mit steigendem Bedeckungsgrad negativer. Die LK mit gleichem Bedeckungsgrad, aber verschiedenen Potentialen und Bildungszeiten sind deckungsgleich.

Tabelle 8

Ergebnisse der potentiostatischen Messungen aus Abb.58
b - Faktoren bei verschiedenen Zeiten und Potentialen in [mV]

t	$\left(\frac{d\theta}{d\varepsilon}\right)_i$	ε[V]	1,0	1,2	1,4	1,6	1,9	2,0
[sec]	[V^{-1}]	$\frac{2,3}{k_1}$	0,036	0,09	0,12	0,15	0,18	0,24
1000	1,8		20	50	67	83	100	133
1	1,3		28	69	92	115	139	185
0,002	0,96		38	94	125	156	188	250

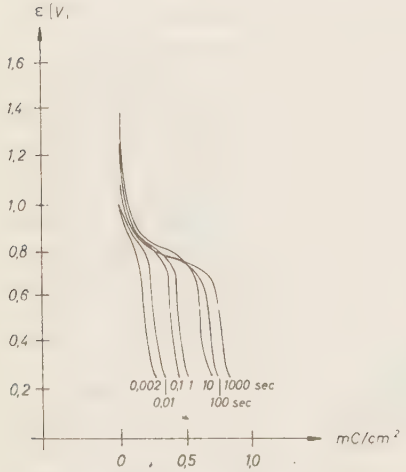


Abb.59: Vergleich der kathodischen Ladekurven nach Impulsen mit ε=1400mV und verschiedenen Zeiten

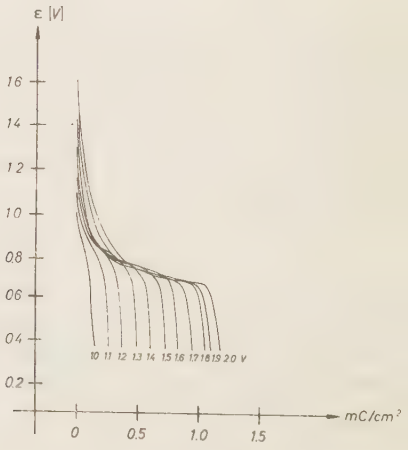


Abb.60: Vergleich der kathodischen LKK nach Impulsen von 10sec Dauer und verschiedenen Potentialen.

27. Messungen zum Zeiteinfluß

Die verschiedenen Meßmethoden haben ergeben, daß bei hohen Stromdichten und entsprechend kurzen Bildungszeiten mit einem anderen Verhalten der Elektrode gerechnet werden muß als bei langen Zeiten. Durch Aufnahme von LKK wurde in Abschnitt 225 gezeigt, daß auch nach Wartezeiten von Sekunden und Minuten keine Gleichgewichtsbelegung entsteht. Es blieb nun zu untersuchen, ob die in kurzen Zeiten gebildeten Schichten sich überhaupt verändern. Wenn sich durch Oberflächendiffusion die Energieverteilung der freien Adsorptionsplätze ändert, sollten die anodischen LKK nach verschiedenen Zeiten unterschiedlich aussehen. Wenn dagegen nur die PtO-Bindung fester wird, sollten sich die kathodischen LKK mit zunehmender Zeit zu negativeren Potentialen verschieben.

Zur experimentellen Prüfung des Zeiteinflusses wurde von einer Folge von 3 Impulsen ausgegangen (Abb.61 und 62). Ausgehend von einer unbedeckten Elektrode wurde mit einem galvanostatischen anodischen Impuls von 2msec Dauer die Schicht gebildet. Darauf wurde mit einem potentiostatischen Impuls von 10msec bzw. 10sec Dauer ein konstantes Potential eingestellt, bei dem sich der Bedeckungsgrad praktisch nicht änderte. Entsprechend geht die Stromdichte nach einer kleinen Spitze zur Umladung der Doppelschicht auf Null zurück. Mit einem zweiten galvanostatischen Impuls wurde die Schicht dann entweder ganz aufgeladen oder kathodisch reduziert. Die Oszillogramme des zweiten Impulses (für die eigentliche Messung in größerem Zeit- und Spannungsmaßstab aufgenommen) wurden für verschiedene Zwischenzeiten miteinander verglichen. Der potentiostatische Zwischenimpuls erwies sich als notwendig, um die Messungen vergleichbar zu machen. Sonst beginnen die 2.Impulse bei verschiedenen Potentialen, wodurch ein Zeiteinfluß leicht vorgetäuscht wird.

Die Steuerung der Impulsfolge mit Hilfe der Sägezahn- und Impulsgeneratoren ist in Abb.63 skizziert: Der Sägezahn-

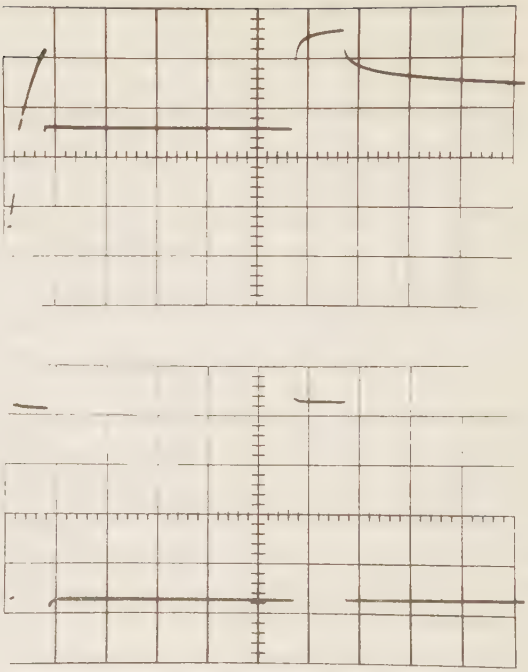


Abb.61 und 62: Oszillogramme des Potentialverlaufs und der Stromstärke einer Messung zum Einfluß der Zeit. Horizontalablenkung 2msec/cm. Vertikalablenkung 500mV/cm für den Potentialverlauf und die Stromstärke (R=50Ω)

generator Z1 steuerte den 1.galvanostatischen und den Beginn des potentiostatischen Impulses. Der Generator Z2 diente ausschließlich zur Steuerung des Zwischenimpulses und der Generator Z3 steuerte den letzten Impuls, das Abschalten des Potentiostaten und die Triggerung des Oszillographen. Für eine Kontrolle bzw. Justierung der Generatoren konnte der Oszillograph vor Beginn des ersten Impulses mit dem Rechteckgenerator I1 getriggert werden.

Der Vergleich der Oszillogramme für verschiedene Zwischenzeiten ergab Folgendes

a) Anodische LKK zeigten praktisch keinen Unterschied, sofern der Bedeckungsgrad konstant blieb. Ein Einfluß von Oberflächendiffusion konnte also nicht nachgewiesen werden.

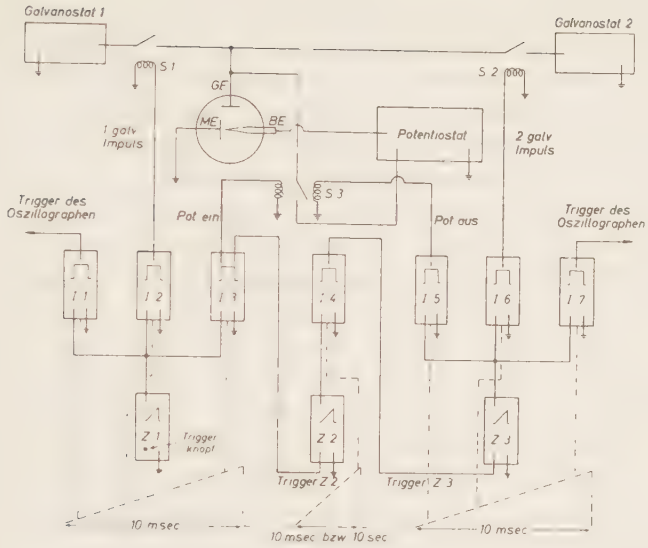
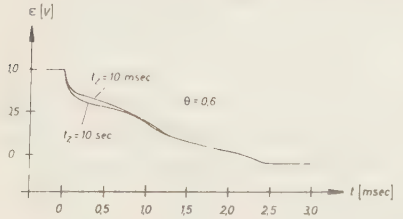


Abb.63: Skizze der Meßanordnung zur Ermittlung des Zeiteinflusses

b) Kathodische LKK zeigen geringe Unterschiede. Die LK nach 10sec liegt zu Anfang negativer als die nach 10msec, geht dann aber in die andere LK über. Die Unterschiede betragen ca. 50-100mV. Der Zeiteinfluß ist sowohl bei Θ=0,6 (Abb.64) als auch bei Θ=1 (Abb.65) festzustellen. Er dürfte in einem Übergang der Deckschicht in einen festeren Bindungszustand bestehen.



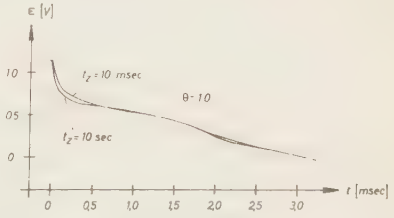


Abb.64 und 65: Vergleich der kathodischen LK nach verschiedenen Zwischenzeiten bei Θ=0,6 und Θ=1.

28. Messungen an Gold- und Palladiumelektroden

Die Messungen am Platin ergaben einige unerwartete Unregelmäßigkeiten und experimentelle Schwierigkeiten. Daher wurden die Untersuchungen durch einige Messungen an anderen Edelmetallen ergänzt. Insbesondere interessierten einige für die Deckschichtbildung am Platin typische Erscheinungen: die Stromdichteabhängigkeit der LKK, anodische LKK nach kurzen Impulsen hoher Stromdichte (Restladekurven) und der Potential-Zeit-Verlauf beim galvanostatischen Einschaltvorgang. Die Messungen wurden in derselben Weise wie am Platin vorgenommen.

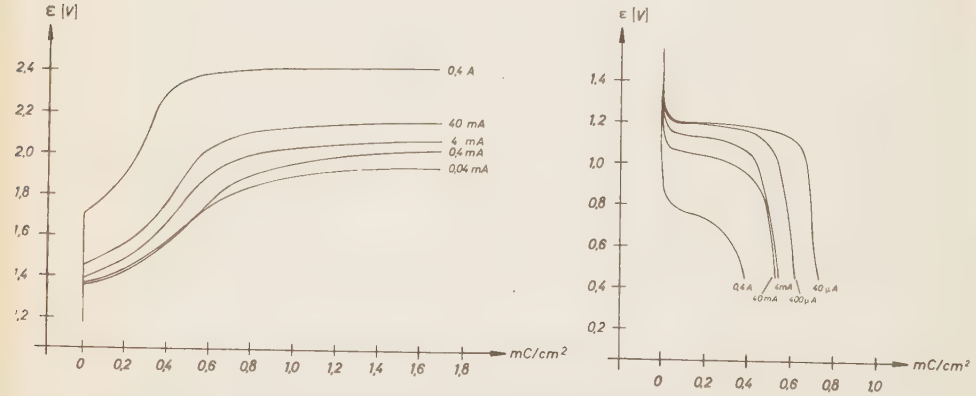


Abb.66 und 67: Anodische und kathodische Ladekurven am Gold. Stromdichten in mA/cm^2.

Für die Goldelektrode zeigt Abb.66 die anodischen und Abb.67 die kathodischen LKK mit verschiedener Stromdichte. Sie zeigen im Vergleich zu den LKK des Platins charakteristische Unterschiede:

a) Der Beginn der anodischen und kathodischen LKK ist um ca. 300mV nach positiveren Potentialen hin verschoben.

b) Der Beginn der anodischen LKK ist bei allen Stromdichten durch einen scharfen Knick markiert. Es ist möglich, daß Keimbildungsvorgänge bestimmend sind.

c) Die kathodischen LKK zeigen einen scharfen Übergang

von der Doppelschichtumladung zur Schichtreduktion, die bei konstantem Potential verläuft. Die Spitze in den kathodischen LKK von Vetter und Berndt (4) ist offensichtlich durch ein Überschwingen des Schreibers zu deuten, da sie in den oszillographischen Messungen nicht auftrat.
d) Die Goldelektrode adsorbiert fast keinen Wasserstoff.
e) Der fast lineare Verlauf der LK niedriger Stromdichte geht bei hohen Stromdichten in einen stark gekrümmten Verlauf über.
Die übrigen Erscheinungen sind die gleichen:
a) Die kathodische Lademenge wächst bis zur Sauerstoffentwicklung proportional zur anodischen Lademenge.
b) Anodische LKK nach partieller Reduktion lassen ebenso wie der horizontale Verlauf der kathodischen LK den Schluß auf einen inselartigen Reduktionsmechanismus zu.
c) Die Stromdichteabhängigkeit der LKK ist ähnlich.
d) Die kathodische Lademenge ist kleiner als die anodische.
e) Mit zunehmendem Bedeckungsgrad wird die Deckschichtbildung irreversibler, das Potential der kathodischen LK ist von Θ nahezu unabhängig.
Die Erscheinung der Restladekurve tritt am Gold ebenso wie am Platin auf. Da dieser Effekt aber nicht quantitativ gedeutet werden kann, wird hier auf die Wiedergabe der LKK verzichtet. Galvanostatische Einschaltmessungen ergeben denselben oder einen noch stärker gekrümmten Potential-Zeit-Verlauf wie am Platin. Tabelle 9 gibt die nach den Methoden a) und c) ermittelten Überspannungen (vgl. Abschnitt 232) und die daraus berechneten b-Faktoren an. Diese sind noch etwas kleiner als am Platin, die Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad ist noch stärker ausgeprägt.
Beim Übergang von der Deckschichtbildung zur Sauerstoffentwicklung tritt wieder ein deutlicher Abfall des b-Wertes auf.
Auch die Untersuchungen am Palladium ergaben im Prinzip die gleichen Unregelmäßigkeiten, wie sie auch am Gold und Platin festgestellt wurden. Auffällig ist die kathodische

LK. Ihre Neigung ist viel geringer, als es der Umladung der Doppelschicht entspricht. Erst wenn schon ca.die Hälfte der kathodischen Lademenge verbraucht ist, geht die LK in einen horizontalen Verlauf über. Die Deckschicht ist also offensichtlich nicht gleichstark gebunden, Teile der Schicht werden leichter reduziert als andere.

Tabelle 9

Überspannung und b-Faktoren aus galvanostatischen Einschaltmessungen am Gold bei verschiedenen Bedeckungsgraden η und b in [mV]

$i_1 = 20\,\mu A/cm^2$ $i_2 = 4\,mA/cm^2$

θ	η_a	b_a	η_c	b_c
0,18	72	31	25	12
0,35	120	52	52	26
0,59	180	78	68	34
0,70	185	81	68	34
0,82	180	78	85	42
1	170	74	78	39
>1	145	63	85	42

Die b-Faktoren sind größer als am Gold. Sie erreichen schon bei niedrigen Bedeckungsgraden ein Maximum und nehmen zur Sauerstoffentwicklung hin ab. Das Ergebnis zeigt Tab.10.

Tabelle 10

Überspannung und b-Faktoren aus galvanostatischen Einschaltmessungen am Palladium bei verschiedenen Bedeckungsgraden η und b in [mV]

$i_1 = 40\,\mu A/cm^2$ $i_2 = 20\,mA/cm^2$

θ	η_a	b_a	η_c	b_c
0,14	225	83	115	48
0,2	250	93	140	58
0,27	250	93	125	52
0,41	240	89	125	52
0,6	200	74	100	42
0,83	155	57	75	29
1	155	57	65	27

31. Zusammenfassung der Meßergebnisse

311. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential wurde in einem weiten Intervall der Stromdichte mit verschiedenen Methoden untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Funktion $\varepsilon = f(i)$ sich anodisch durch eine Tafelsche Gleichung

$$\varepsilon = a + b_+ \cdot \log i_+$$

bze. kathodisch durch die Gleichung

$$\varepsilon = a - b_- \cdot \log |i_-|$$

beschreiben läßt. Die Überspannung ist überwiegend Durchtrittsüberspannung; Diffusions- oder Reaktionsgrenzströme wurden nicht beobachtet. Bei Einschaltmessungen änderte das Potential sich mit einer Geschwindigkeit, die durch Stromdichte und Doppelschichtkapazität bestimmt war. Eine Zusammenstellung der anodischen b-Faktoren der Tafelgleichung, die nach den verschiedenen Methoden ermittelt wurden, findet sich in Tab.11. Die Deckschichtbildung kann nicht insgesamt durch eine Tafelgleichung mit einem konstanten b-Wert gedeutet werden, dieser variiert zwischen 35 und 160mV. Allgemein nimmt b mit steigendem Θ und der Bildungsgeschwindigkeit der Schicht zu. Bei den Methoden, die b-Faktoren für verschiedene Bildungsgeschwindigkeiten ergeben, sind minimale und maximale Werte angegeben.

Für einen Vergleich der verschiedenen Meßmethoden untereinander muß man berücksichtigen, daß die b-Faktoren und der Bedeckungsgrad im allgemeinen auf ca. 5% genau ermittelt werden können. Bei den galvanostatischen Einschaltmessungen war die Fehlergrenze etwas höher mit ca. 10%, wie es bei heterogen ablaufenden Vorgängen durchaus üblich ist. Die Reproduzierbarkeit der Messungen über einen längeren Zeitbereich war aber noch etwas geringer als die Genauigkeit der Messungen innerhalb einer Serie, da sich der Elektrodenzustand langsam änderte. Ferner ist bei Vergleichen zu berücksichtigen, daß sich nicht alle ermittelten b-Faktoren auf die Deckschichtbildung beziehen. Die b-Faktoren der Sauerstoffentwicklung sind durch eine gestrichelte Linie in Tab.11 von den anderen getrennt worden. Das be-

trifft alle galvanostatischen Messungen für $\Theta=1$ und auch schon für $\Theta=0,7$, soweit sie von höheren Stromdichten ausgehen.
Für einen gegebenen Bedeckungsgrad stimmen die mittleren Werte der potentiostatischen Messungen mit den Werten der galvanostatischen Einschaltmessungen und den Minimalwerten der Messungen mit zehnfacher Stromdichte leidlich überein. Die aus Einschaltmessungen nach Methode b) ermittelten Werte liegen um den Faktor 2 zu niedrig. Die Minimalwerte der potentiostatischen Messungen sind zwar auch wesentlich niedriger als die anderen, sie entsprechen aber auch einer viel kleineren Schichtbildungsgeschwindigkeit. Die minimalen b-Faktoren aus Ausschaltmessungen schließlich leiten zu den höheren Maximalwerten der potentiostatischen, galvanostatischen und Ausschaltmessungen über, die untereinander wieder leidlich übereinstimmen.
Vom pH hängen die b-Werte nur wenig ab, wie Tab.3 zeigt. In stark sauren und alkalischen Lösungen sind sie um 10-20% niedriger als in neutralen Lösungen.
Der kathodische Elektrodenvorgang ist weniger untersucht worden. Galvanostatische Einschaltmessungen ergaben ein leichtes Ansteigen der b-Werte mit steigendem anodischen Bedeckungsgrad von ca.40-60mV. Bei kathodisch eingestelltem Bedeckungsgrad bleibt der b-Wert dagegen etwa konstant, solange man von niedriger Reduktionsgeschwindigkeit ausgeht. Bei hoher Reduktionsgeschwindigkeit nimmt b mit abnehmendem Bedeckungsgrad zu, wie vollständige LKK und die Ausschaltmessungen zeigen, d.h. auch der kathodische Mechanismus ändert sich etwas mit der Stromdichte.
Auf die Ermittlung der Konstanten a der Tafelgleichung wurde verzichtet, da sie nur ein Maß für die Austauschstromdichte ist. Die scheinbare Austauschstromdichte ergab sich aber direkt in Abschnitt 235.

Tabelle 11

Zusammenstellung der wichtigsten Meßergebnisse am Platin
b-Faktoren aus verschiedenen Meßmethoden in [mV]

θ	Ausschalt-messungen	vollst.LK	potent. Mess.	$i_2=10\,i_1$	$i_2=i_1/10$	Einschalt-messungen a	b
0,25	min. 60 max. 80	70	35 50 100	42 160	70 138	55	22
0,5	min. 80 max. 157	120	50 65 115	48 190	110 155	65	25
0,7	min. 100 max. 157	100	60 90 130	65 108	93 143	75	40
1,0			68 100 150				
O_2 Entw.	min. 95 max. 157	90		85 100	88 128	70	40

312. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Bedeckungsgrad ist anodisch durch die Gl.(162.1)

$$i_+ = k_+ \cdot \exp(-k_1\theta)$$

und kathodisch durch Gl.(168.1)

$$i_- = k_- \cdot \exp(k_2\theta)$$

gegeben. Die Konstante k_1 ist für die Deckschichtbildung aus den galvanostatischen Einschaltmessungen zu $k_1=22$ und aus den potentiostatischen Messungen zu $k_1=15$-20 ermittelt worden. Aus dem Verlauf der vollständigen .K folgt unter Zugrundelegung eines Bereiches von ca.500mV und eines mittleren b-Wertes von 60mV in guter Übereinstimmung $k_1=19$. Die Methode b) der galvanostatischen Einschaltmessungen liefert den Wert $k_1=44$, der mit den potentiostatischen Messungen aber nicht in Einklang gebracht werden kann. Unterhalb $\theta=0{,}3$ ist k_1 etwas größer.
Für die kathodische Stromdichte ergibt sich $k_2=-3{,}9$ nach Methode a) und $k_2=0$ nach Verfahren b), wenn der Bedeckungsgrad anodisch vorgegeben wird. Bei kathodischer Vorgabe des Bedeckungsgrades gilt dagegen $k_2=13{,}8$.

Der Einfluß des Bedeckungsgrades ist vom pH nahezu unabhängig. Wegen der Definition des Bedeckungsgrades sei noch einmal auf die Zusammenfassung in Abschnitt 225 und das Ergebnis der potentiostatischen Messungen hingewiesen, das die Definition von Θ erneut in Frage stellt.

313. Der Einfluß des pH-Wertes

Aus der pH-Abhängigkeit der anodischen Stromdichte (vgl. Abschnitt 234) folgt die Reaktionsordnung des OH'-Ions, die kontinuierlich von 1,2 bei Θ=0,3 auf 0,7 bei Θ=1 abnimmt. Bei der Reduktion ist die Reaktionsordnung der $H^{\cdot}$-Ionen etwa 1, d.h. die kathodische Stromdichte ist der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration proportional.
Vom pH-Wert ist die Reaktionsordnung im gesamten untersuchten pH-Bereich unabhängig.

314. Der Einfluß der Zeit konnte durch kathodische LKK nach anodischen Impulsen nachgewiesen werden. Die Deckschicht wird mit zunehmender Zeit fester gebunden.

315. Der Einfluß der Kristallflächen auf die Deckschichtkinetik konnte nicht untersucht werden, da keine Einkristalle zur Verfügung standen. Es wurde aber qualitativ gezeigt, daß durch anodisch-kathodische Polarisation Adsorptionsplätze geschaffen werden, die leichter oxydiert werden als die Plätze, die an einer frisch geätzten Elektrode vorhanden sind. Einige Effekte wurden am polykristallinen Platin beobachtet, die auf einen Einfluß der Kristallflächen hindeuten: die Erscheinung der Restladekurve, Einschaltmessungen und die Abhängigkeit der LKK nach partieller Reduktion von der Stromdichte.

316. Die Gleichung für die Stromdichte der Deckschichtbildung und -reduktion kann zusammenfassend formuliert werden:

$$i=i_{+}+i_{-}= k_{+}c_{OH'}^{\nu_{+}}\cdot\exp(-k_1\Theta + \frac{2,3\varepsilon}{b_{+}})- k_{-}c_{H}^{\nu_{-}}\cdot\exp(k_2\Theta - \frac{2,3\varepsilon}{b_{-}}) \qquad (316.1)$$

Die einzelnen Größen haben folgende Werte:

$\nu_+ = \nu_{OH'} = 1{,}2$ (für Θ=0,3) bis 0,7 (für Θ=1)
$\nu_- = \nu_{H^\bullet} = 1$
$k_1 = 20$
$k_2 = -3{,}8$
$b_+ = 35\text{-}160\,mV = f(\Theta,i)$
$b_- = 40\text{-}60\,mV = f(\Theta)$

Bei kathodisch eingestelltem Bedeckungsgrad gilt für die kathodische Stromdichte

$$i_- = k_- c_H^{\nu_-} \cdot \exp\left(k_2\Theta - \frac{2{,}3\varepsilon}{b_-}\right) \qquad (316.2)$$

mit

$k_2 = 13{,}8$
$\nu_- = 1$
$b_- = 60\,mV$

32. Diskussion der Meßergebnisse

Oben sind die experimentellen Ergebnisse dargelegt, aus denen die Abhängigkeit der Stromdichte von den verschiedenen Faktoren hervorgeht. Es ist nun zu untersuchen, mit welchem Reaktionsmechanismus Gl.(316.1) in Einklang gebracht werden kann.

321. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential ist durch den b-Faktor gegeben, der den Wert

$$b_+ = \frac{2{,}3RT}{\alpha z F} \quad \text{und} \quad b_- = \frac{2{,}3RT}{(1-\alpha)zF}$$

hat. Für Redoxelektroden ist z=1 und $b \approx 120\,mV$, auf alle Fälle aber $b \gg 60\,mV$. Bei Metallelektroden kann b mit z=2 oder 4 ca. 60 oder 30mV betragen. Komplikationen können durch vorgelagerte Gleichgewichte eintreten, so daß auch für Redoxelektroden b kleiner als 60mV werden kann. Das wird in den Abschnitten 324 und 325 diskutiert werden.

Daher müssen zunächst die anderen Größen diskutiert werden, bevor der b-Faktor gedeutet werden kann.

322. Der Einfluß des Bedeckungsgrades

Die Chemisorptionsgeschwindigkeit, die Desorptionsgeschwindigkeit und auch die Austauschstromdichten sind stets durch Gleichungen gegeben, in denen der Bedeckungsgrad im Exponenten erscheint. Mit einer Langmuirisotherme

$$\theta = \frac{ap}{1+ap} \qquad (322.1)$$

ist dieser starke Einfluß nicht zu erklären. Dagegen sind von Temkin entsprechende Beziehungen abgeleitet worden, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.
Temkin (92,93) geht in seinen Betrachtungen zwar von der Langmuirisotherme aus, läßt aber die Voraussetzung einer homogenen Oberfläche fallen. Als einfachsten Fall nimmt er an, daß auf heterogenen Oberflächen die Adsorptionsenthalpie ΔH eine lineare Funktion einer Größe s ist:

$$\Delta H = \Delta H_o - Cs \qquad (322.2)$$

C ist eine Konstante, und s gibt das Verhältnis von der Anzahl n der Oberflächenelemente mit einer Adsorptionsenthalpie $\Delta H \geqslant \Delta H_s$ zur Gesamtzahl n_g der Oberflächenelemente an:

$$s = n(\Delta H \geqslant \Delta H_s)/n_g \qquad (322.3)$$

Wenn nun für jedes einzelne Flächenelement, das durch eine bestimmte Adsorptionsenthalpie charakterisiert ist, eine Langmuirisotherme gilt, läßt sich die Adsorption auf der gesamten Oberfläche für mittlere Bedeckungsgrade ($0{,}2<\theta<0{,}8$) mit der Temkinisothermen

$$\theta = \frac{RT}{C} \cdot \ln a_o p \qquad (322.4)$$

beschreiben, in der a_o die Langmuirkonstante der Oberflächenelemente mit der größten Adsorptionsenthalpie ΔH_o ist.
Bei der aktivierten Adsorption geht die Adsorptionsenthalpie mit einem Bruchteil α (Definition dieses chemischen Durchtrittsfaktors analog zum elektrochemischen Durchtrittsfaktor) in die freie Aktivierungsenergie ζ^+ der Adsorption ein, so daß bei heterogenen Oberflächen auch diese von s abhängig wird:

$$\zeta^+ = \zeta_o^+ + \alpha Cs \qquad (322.5)$$

Wenn die Adsorptionsenthalpie abnimmt, steigt die Aktivierungsenergie, daher das positive Vorzeichen. Mit (322.5) folgt für die Adsorptionsgeschwindigkeit v bei dem Druck P

des Adsorbates die Gleichung

$$v = k_v P.e^{-\alpha C\Theta/RT}, \qquad (322.6)$$

die mit der empirischen Feldowitschgleichung (94) in der Form übereinstimmt.

Analoges gilt für die Desorptionsgeschwindigkeit w: die freie Aktivierungsenthalpie ζ^- der Desorption ist durch

$$\zeta^- = \zeta_o^- - \beta C s \qquad (322.7)$$

gegeben, d.h. mit fallendem ΔH wird auch die Aktivierungsenergie kleiner. Für die chemischen Durchtrittsfaktoren gilt, analog zu den elektrochemischen, $\alpha+\beta=1$.

Die Desorptionsgeschwindigkeit w ist durch die Gleichung

$$w = k_w.e^{\beta C\Theta/RT} \qquad (322.8)$$

gegeben.

Völlig analoge Gleichungen leitet Temkin für den Fall ab, daß die Oberfläche zwar homogen ist, dafür aber starke Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen wirken. Diese beiden Annahmen sind grundverschieden, in der Auswirkung aber doch ähnlich. So weist Grimley (95) nach, daß bei Wechselwirkung adsorbierter Moleküle nicht untereinander, sondern über den Festkörper die Adsorptionsenthalpie linear mit dem Bedeckungsgrad fällt. Diese Beziehung ist aber mit der Annahme (322.2) identisch, da bei der logarithmischen Adsorptionsisothermen die Funktionen s und Θ identisch werden. Untersuchungen an der Wasserstoffelektrode bestätigten im wesentlichen die Gl.(322.2) (96) und die Gl.(322.6) und (322.8) (Klein, (85)).

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Deckschichtbildung und -reduktion Gesetze gefunden, die in der Form den Temkinschen Gleichungen für die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit entsprechen, aber das Vorzeichen von k_2 müßte nach Temkin positiv sein, während es - bei anodisch eingestelltem Bedeckungsgrad - negativ ist. Auch die zunehmende Irreversibilität der LKK mit steigendem Bedeckungsgrad ist nicht mit dem Temkinschen Modell zu erklären, da nach Temkin die Austauschstromdichte und damit die Reversibilität unabhängig vom Bedeckungsgrad sein müßte. Ferner müßten bei voller Gültigkeit der Temkinschen Annahmen die anodische und die kathodische LK parallel verlau-

fen oder bei hoher Austauschstromdichte sogar zusammenfallen, wie es an der Wasserstoffelektrode tatsächlich der Fall ist.
Die anodische Deckschichtbildung stimmt dagegen mit Gl.(322.6) in Form und Vorzeichen der Konstanten überein. Durch Vergleich der Gleichungen (316.1) und (322.6) folgt

$$k_1 = \alpha C/RT. \qquad (322.9)$$

Aus dem Wert k_1=20 berechnet sich dann αC=13kcal. Nimmt man an, daß $\alpha \approx 0{,}5$, folgt $C \approx$26kcal. Dieser Wert erscheint plausibel, wenn man mit der Wasserstoffelektrode (C=15kcal) vergleicht. Er besagt, daß die Adsorptionsenthalpie an den energiereichsten Oberflächenplätzen um ca.26kcal größer ist als an den energieärmsten. Dieser Betrag ist noch klein gegenüber der Bildungsenthalpie des PtO mit ca.80kcal.
Die Geschwindigkeit der Deckschichtbildung könnte also zufriedenstellend mit einem Temkinmodell erklärt werden. Man muß dann allerdings annehmen, daß durch Folgereaktionen der Deckschichtzustand so geändert wird, daß der Reduktionsmechanismus nicht mehr in der Umkehr des Bildungsmechanismusses besteht, so daß für ihn auch wieder ganz andere Gesetze gelten. Die Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtspotentiale vom Bedeckungsgrad ließe sich mit Gl.(322.4) deuten. Das erscheint aber nach dem über den kathodischen Mechanismus Gesagten als fragwürdig und soll daher unterbleiben.
Beim kathodisch eingestellten Bedeckungsgrad stimmt sowohl die Form der Gl.(316.2) als auch das Vorzeichen mit Gl.(322.8) überein, hier entspricht aber der Bedeckungsgrad selbst keinem Gleichgewicht mit dem anodischen Prozeß.

Es sei noch vermerkt, daß Visscher und Devanathan unter Annahme dickerer Schichten die Theorie von Cabrera und Mott auf die Deckschichtbildung angewandt haben. Fur die anodische Stromdichte der Deckschichtbildung folgt dann

$$i_+ = k_+ \cdot \exp\left(\frac{\lambda z F \varepsilon}{RTd}\right) \quad , \qquad (322.10)$$

worin λ der Aktivierungsabstand, z die Ladung des Pt-Ions und k_+ eine Konstante ist, die die Konzentration der beweglichen Ladungsträger sowie die Aktivierungsenergie enthält.

Das Schichtdickenwachstum müßte im potentiostatischen Fall dann allerdings einem reziproklogarithmischen Gesetz (97) folgen

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{d_0} - k \cdot \ln(t_o + t) \quad , \qquad (322.11)$$

das nicht mit den Experimenten in Einklang gebracht werden kann.

323. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom pH-Wert

Die Abhängigkeit der Stromdichte vom pH-Werte wurde bei konstantem Potential und konstantem Bedeckungsgrad untersucht. Aus den Messungen folgt, daß die anodische Stromdichte der OH'-Konzentration und die kathodische Stromdichte der H^+-Konzentration proportional ist. Jetzt soll untersucht werden, mit welchem Reaktionsmechanismus diese Reaktionsordnung gedeutet werden kann. Da eine Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, kann die Diskussion auf die in Abschnitt 16 angegebenen Reaktionen (1)-(3) und (5) beschränkt werden.

(1) $Pt + H_2O \rightarrow Pt(OH) + H^+ + e^-$
(2) $Pt + OH' \rightarrow Pt(OH) + e^-$
(3) $Pt(OH) + OH' \rightarrow PtO + H_2O + e^-$
(5) $Pt(OH) \rightarrow PtO + H^+ + e^-$

Die Reaktionen (4) und (11) sind (3) elektrochemisch gleichwertig, ebenso ist (10) der Reaktion (5) elektrochemisch gleichwertig. Aus diesem Grunde brauchen sie nicht gesondert diskutiert zu werden.

Zur Unterscheidung der Reaktionen in anodischer und kathodischer Richtung werden die Reaktionen in kathodischer Richtung im Folgenden mit ' versehen.

Für die anodische Stromdichte ergeben sich folgende Möglichkeiten:

a) Die Reaktion (1) ist gehemmt, die Folgereaktionen (3) und (5) sind schnell. Daraus folgt $\nu_{OH'} = 0$.

b) Verläuft die Oxydation über die gehemmte Reaktion (2) und die schnellen Folgereaktionen (3) bzw. (5), ist $\nu_{OH'} = 1$.

c) Sind die Reaktionen (1) bzw. (2) im Gleichgewicht, dagegen Reaktion (5) gehemmt und (3) zu langsam, ist $\nu_{OH'} = 1$.

d) Verläuft die Reaktion dagegen über die Gleichgewichtsreaktionen (1) bzw. (2) und die gehemmte Reaktion (3), so folgt $v_{OH'} = 2$.
Mit der tatsächlichen Reaktionsordnung $v_{OH'} \approx 1$ lassen sich also nur die beiden Reaktionsmechanismen b) und c) in Einklang bringen.
Die analogen Überlegungen für die kathodische Stromdichte ergeben, daß die Reaktion entweder über die gehemmte Reaktion (5') und die schnellen Reaktionen (1') bzw. (2') verlaufen muß, oder daß die Reaktionen (3') bzw. (5') im Gleichgewicht sind, während (2') gehemmt ist.
Es ist nun die Frage zu prüfen, ob die Reaktionen (2) und (5') überhaupt im gesamten untersuchten pH-Bereich kinetisch möglich sind. Der Diffusionsgrenzstrom der OH'-Ionen bzw. $H^{\cdot}$-Ionen

$$i_{dOH} = Fc\frac{D}{\delta} \approx \frac{c_{OH'}}{c_o} \cdot A/cm^2 \quad \text{und} \quad i_{dH} \approx -\frac{c_{H^{\cdot}}}{c_o} \cdot A/cm^2 \qquad (323.1)$$

läßt sich aus der Konzentration c in Mol/cm^3, der Konzentration $c_o = 10^{-3}$ Mol/cm^3 = 1 Mol/l dem Diffusionskoeffizienten D und der Schichtdicke δ (ca.0,003 cm) abschätzen. Die Diffusionsgrenzströme werden bereits bei Konzentrationen von 10^{-3}Mol/l kleiner als die maximale Schichtbildungs- bzw. -reduktionsgeschwindigkeit von 10-100mA/cm^2.

Bei Verarmung der OH'-bzw.$H^{\cdot}$-Ionen an der Elektrode können durch Dissoziation des Wassers Ionen nachgeliefert werden. Der durch die Dissoziation des Wassers bedingte Reaktionsstrom kann aber nicht größer werden als der Reaktionsgrenzstrom

$$i_r = -\frac{n}{\nu} F \sqrt{\frac{2p}{p+1} \cdot v_o Dc} \quad , \qquad (323.2)$$

der aus der Elektrodenreaktionswertigkeit n, dem stöchiometrischen Faktor ν der durchtretenden Substanz der Reaktionsordnung p und der maximalen Bildungsgeschwindigkeit v_o der durchtretenden Substanz zu berechnen ist (Vetter (5), S. 221). Für die Dissoziation des Wassers folgt aus der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation $k_d = 2{,}56 \cdot 10^{-5} sec^{-1}$ (98,99) die Bildungsgeschwindigkeit $v_o = 1{,}42 \cdot 10^{-6} Mol/cm^3 sec$. Setzt man weiterhin p=1, n=1, ν=-1 und $D_{OH} = 2 \cdot 10^{-5} cm^2/sec$, folgt für den Reaktionsgrenzstrom

der OH'-Ionen

$$i_r \approx \sqrt{c_{OH'}/c_o} \cdot 10 mA/cm^2 , \qquad (323.3)$$

wenn man $c_o = 10^{-3} Mol/cm^3 = 1 Mol/l$ setzt. Man sieht, daß in stark alkalischen Lösungen der Diffusionsgrenzstrom nach (323.1) viel größer ist als der Reaktionsgrenzstrom, in sauren Lösungen ist i_r dagegen größer als i_d. Beide Grenzstromdichten sind im Sauren aber so klein, daß sie gegenüber der Schichtbildungsgeschwindigkeit zu vernachlässigen sind. In gepufferten Lösungen kann die Reaktionsgrenzstromdichte durch die Dissoziation des Puffers erhöht werden, so daß auch in neutralen Lösungen noch mit Grenzstromdichten von 10^{-4}-$10^{-3} A/cm^2$ zu rechnen ist.
Die Reaktion (2) ist also mit der beobachteten hohen Stromdichte nur in alkalischen Lösungen kinetisch möglich, in sauren Lösungen dagegen unmöglich. In neutralen Lösungen sind die Grenzstromdichten wahrscheinlich kleiner als die Stromdichte der Deckschichtbildung. Die Reaktion (2) kann demnach nicht im gesamten pH-Bereich geschwindigkeitsbestimmend sein. Das Gleiche gilt für Reaktion (3).

Analoge Überlegungen sind für Reaktionen anzustellen, die unter Verbrauch von H'-Ionen verlaufen. Diese Reaktionen sind nur im Sauren und allenfalls in gepufferten neutralen Lösungen möglich. Die Reaktionen (1') und (5') können nicht mehr in alkalischen Lösungen geschwindigkeitsbestimmend sein. Auch müßten bei geschwindigkeitsbestimmender Reaktion (2) bei der Deckschichtbildung bzw. geschwindigkeitsbestimmender Reaktion (5') bei der Deckschichtreduktion die b-Faktoren in der Größenordnung von 120mV liegen, während sie tatsächlich wesentlich kleiner sind.

Daher soll im folgenden Abschnitt die Möglichkeit diskutiert werden, daß der geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion ein pH-abhängiges Gleichgewicht vorgelagert ist.

324. Die Deutung der pH-Abhängigkeit durch ein vorgelagertes Gleichgewicht

Wenn die Reaktionen (1) und (2) im Gleichgewicht sind, die Reaktion (5) aber gehemmt ist, erhält man für die anodische Stromdichte die Reaktionsordnung $\nu_{OH'}=1$. Für die kathodische Stromdichte gilt, daß (5') oder (3') im Gleichgewicht sein müssen, während (2') gehemmt ist. Zunächst werden die anodische und kathodische Stromdichte getrennt behandelt. Im Anschluß daran werden die Probleme behandelt, die durch den gleichzeitigen Ablauf der Prozesse entstehen.

Für die anodische Stromdichte der gehemmten Reaktion (5) ist die Konzentration an Pt(OH) maßgebend. Diese ist für Reaktion (1) ebenso wie für (2) durch die Nernstsche Gleichung gegeben, wenn eine dieser Reaktionen im Gleichgewicht ist.

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{RT}{F}.\ln(a_{PtOH}.a_{H^+}/a_{H_2O}) \quad \text{bzw.}$$
$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{RT}{F}.\ln K_w + \frac{RT}{F}.\ln(a_{PtOH}/a_{OH'}) \qquad (324.1)$$

Daraus folgt

$$c_{PtOH}=a_{PtOH}/f = \frac{k}{f.a_{H^+}}.\exp(\frac{F\varepsilon}{RT})=\frac{k'}{f}.a_{OH'}.\exp(\frac{F\varepsilon}{RT}) \qquad (324.2)$$

Zur Vereinfachung wurden hier und im folgenden alle konstanten Größen in k bzw.k' mit einbezogen. Die Aktivitätskoeffizienten der H^+-Ionen bzw.OH'-Ionen sind im ganzen pH-Bereich nahezu konstant und werden daher nicht weiter berücksichtigt. Über den Aktivitätskoeffizienten f des PtOH müssen aber nähere Annahmen gemacht werden. Aus den Experimenten folgt nämlich, daß c bzw. Θ_{PtOH} nicht größer als 0,05 sein kann, da eine größere Konzentration mindestens zu einer Erhöhung der Doppelschichtkapazität oder im Extremfall sogar zu einer Stabilisierung des Potentials führen müßte. Selbst bei Messungen mit hohen Stromdichten sind derartige Effekte aber nicht festgestellt worden. Es muß also für $i = 0{,}1 A/cm^2$ $\Theta_{PtOH} < 0{,}05$ sein. Beim selben Gesamtbedeckungsgrad, aber $i = 20 \mu A/cm^2$ muß daher Θ_{PtOH} nach Gl.(324.2) $< 10^{-6}$ sein, da das Potential bei dieser niedrigen Stromdichte ca. 300mV negativer ist. Diese Bedingungen

gelten sowohl für kleines als auch für großes θ unabhängig von dem LK-Potential, das sich ja bei $i = 20\mu A/cm^2$ um insgesamt ca. 500 mV, bei $i = 200mA/cm^2$ sogar um ca. 1V ändert. Diesen Potentialänderungen würde eine Steigerung von θ_{PtOH} um 8 bzw. 16 Zehnerpotenzen entsprechen, wenn $f_{PtOH} \approx 1$ wäre.

Berücksichtigt man dagegen die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander, kann man für f_{PtOH} den Ansatz

$$f = \exp(k_1 \theta_{gesamt}) \qquad (324.3)$$

machen, wobei $\theta_{gesamt} = \theta_{PtOH} + \theta_{PtO}$ ist.

Da θ_{PtOH} sehr klein ist, wird der Aktivitätskoeffizient des PtOH im wesentlichen durch θ_{PtO} bestimmt.

Aus Gl.(324.2) folgt damit für die Konzentration des PtOH

$$c_{PtOH} = k' a_{OH'} \cdot \exp\left(\frac{F\varepsilon}{RT} - k_1\theta\right) \qquad (324.4)$$

Während einer langsamen LK wird sich nach dieser Gleichung c_{PtOH} nur wenig ändern, weil die Erhöhung des Potentials durch die Zunahme von θ ausgeglichen wird. Bei galvanostatischen Einschaltmessungen wird c_{PtOH} dagegen um mehrere Zehnerpotenzen zunehmen, während $\theta_{gesamt} \approx \theta_{PtO}$ angenähert konstant bleibt. Die anodische Stromdichte der gehemmten Reaktion (5) läßt sich mit (324.4) angeben zu

$$i_+ = k'_+ c_{PtOH} \cdot \exp\left(\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}\right) = k_+ c_{OH'} \cdot \exp\left(\frac{(1+\alpha)F\varepsilon}{RT} - k_1\theta\right), \qquad (324.5)$$

aus der $\nu_{OH'} = 1$ und der b-Faktor

$$b = 2{,}3RT/(1+\alpha)F$$

zu entnehmen sind.

Der b-Faktor ist also kleiner als 60mV. Größere b-Werte könnten so gedeutet werden, daß c_{PtOH} bei hohen Potentialen einen Grenzwert erreicht, so daß b dann in

$$b = 2{,}3\ RT/\alpha F$$

übergeht.

Zum Vergleich mit (324.5) seien noch die Austauschstromdichten der vorgelagerten Reaktionen (1) bzw. (2) angegeben, die definitionsgemäß wesentlich größer sein sollen als die anodische Stromdichte der Reaktion (5):

$$i_{o1} = k_+ \exp\left(\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}\right) = k_- c_{PtOH} c_{H^+} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}\right) \qquad (324.6)$$

$$i_{o2} = k_+ c_{OH'} \cdot \exp\left(\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}\right) = k_- c_{PtOH} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}\right) \qquad (324.7)$$

Die Konstanten k_+ und k_- in Gl.(324.6) und (324.7) sind nicht identisch. Es wird hier zur Vereinfachung jedoch auf eine weitere Indizierung verzichtet.
Die Austauschstromdichte der Reaktion (1) hängt nur vom Potential ab, während die der Reaktion (2) auch vom pH abhängt. Bei konstantem pH nehmen beide Austauschstromdichten mit dem Potential gleichermaßen zu, wenn die Durchtrittsfaktoren α gleich sind. Für die Reaktion (2) sind die oben angestellten Überlegungen über die Grenzströme zu berücksichtigen: in anodischer Richtung ist die Stromdichte i_2 durch den Diffusionsgrenzstrom im Alkalischen und durch den Reaktionsgrenzstrom im Sauren nach oben hin begrenzt. An der Einstellung des Gleichgewichtes (324.4) kann die Reaktion (2) nur im Alkalischen und allenfalls in stark gepufferten Lösungen maßgebend beteiligt sein. In sauren Lösungen muß das Gleichgewicht über Reaktion (1) eingestellt sein.
Zusammenfassend ergibt sich für das Verhältnis der Stromdichten bei Gültigkeit von (324.5) die Bedingung

$$i_{o1} + i_{o2} \gg i_+/2 = i_5 > i_3 \text{ und } i_5 \gg i_{o5} \,.$$

Ist die Summe der Austauschstromdichten von den Reaktionen (1) und (2) kleiner als die anodische Stromdichte, ist c_{PtOH} nicht mehr durch (324.4) gegeben, der b-Faktor nimmt zu. Wenn $i_{o2} \gg i_{o1}$, bleibt auch in diesem Fall die pH-Abhängigkeit erhalten. Im anderen Fall ($i_{o2} \ll i_{o1}$) wird die Stromdichte pH-unabhängig. Die Bedingung $i_5 > i_3$ folgt ebenfalls aus der experimentell festgestellten pH-Abhängigkeit. Wird i_3 größer als i_5, steigt die Reaktionsordnung $\nu_{OH'}$ auf 2 an. Die Bedingung $i_5 \gg i_{o5}$ schließlich ergibt sich daraus, daß die Reaktion (5) gehemmt und die Gegenreaktion unbedeutend sein soll.
Betrachtet man den anodischen Reaktionsmechanismus unabhängig vom kathodischen, so sind obige Bedingungen stets erfüllbar. Der anodische Reaktionsmechanismus kann prinzipiell demnach gedeutet werden, wenn man annimmt, daß der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (5) das Gleichgewicht der Reaktionen (1) bzw. (2) vorgelagert ist.
Bezieht man dagegen den kathodischen Reaktionsmechanismus in die Überlegungen ein, so ergeben sich gewisse Kompli-

kationen, die aber erst am Ende des Abschnittes diskutiert werden sollen. Will man den kathodischen Reaktionsmechanismus mit einem vorgelagerten Gleichgewicht deuten, so müssen die Bedingungen

$$i_{o3} + i_{o5} \gg i_-/2 = i_2 > i_1 \quad \text{und} \quad i_2 \gg i_{o2}$$

erfüllt sein.

Die Reaktionen (3') bzw. (5') sollen im Gleichgewicht sein, während die gehemmte Reaktion (2') geschwindigkeitsbestimmend ist. Für das Gleichgewicht (3') bzw. (5') wird wieder die Nernstsche Gleichung angesetzt:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{PtO} \cdot a_H \cdot / a_{PtOH}) \qquad 324.8)$$

Über den Aktivitätskoeffizienten des PtOH wird wieder die Annahme (324.3) gemacht. Der Aktivitätskoeffizient des PtO wird einem ähnlichen Exponentialgesetz $f_{PtO} = \exp(k_3\theta)$ gehorchen. Dann folgt mit $k_2 = k_3 - k_1$

$$c_{PtOH} = k c_H \cdot c_{PtO} \frac{f_{PtO}}{f_{PtOH}} \exp(-\frac{F\varepsilon}{RT}) = k' c_H \cdot c_{PtO} \cdot \exp(k_2\theta - \frac{F\varepsilon}{RT}) \quad (324.9)$$

Nach dieser Gleichung nimmt die Konzentration von PtOH bei gleichem θ mit zunehmendem Potential ab im Gegensatz zu (324.4). Der Einfluß des Bedeckungsgrades ist in diesem Fall wesentlich kleiner als in (324.4), da k_2 als Differenz zweier etwa gleich großer Werte klein sein wird. Die kathodische Stromdichte der Reaktion (2') ergibt sich zu

$$i_- = k'_- \cdot c_{PtOH} \cdot \exp -\left[\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}\right] = k_- \cdot c_{PtO} c_H \cdot \cdot \exp\left[k_2\theta - \frac{(2-\alpha)F\varepsilon}{RT}\right] \qquad (324.10)$$

Mit der Reaktionsordnung $\nu_H \cdot = 1$ und dem b-Faktor

$$b = 2{,}3RT/(2-\alpha)F,$$

der bei hohen Stromdichten übergeht in

$$b = 2{,}3RT/(1-\alpha)F,$$

wenn das Gleichgewicht (5) bzw. (3) nicht mehr eingestellt wird. Die Konstante k_2 erhält hier eine ganz andere Deutung als nach der Temkinschen Theorie (Abschnitt 322). In dem hier durchgerechneten Modell sind auch negative Werte von k_2 möglich, wenn $k_3 < k_1$

Die kathodische Stromdichte der Reaktion (2') soll wieder klein sein gegen die Austauschstromdichten von (3') bzw. (5'):

$$i_{o3}=k_+c_{PtOH}c_{OH'}\exp(\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}) = k_-c_{PtO}\exp(-\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}) \qquad (324.11)$$

$$i_{o5}=k_+c_{PtOH}\exp(\frac{\alpha F\varepsilon}{RT}) = k_-c_{PtO}c_H.\exp(-\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}) \qquad (324.12)$$

In Gl.(324.11) und (12) haben die Konstanten wieder verschiedene Werte.

Die Austauschstromdichte i_{o3} hängt nur vom Potential ab, i_{o5} dagegen auch vom pH. Wenn die Durchtrittsfaktoren etwa gleich sind, zeigen beide Reaktionen bei konstantem pH die gleiche Potentialabhängigkeit. Reaktion (5') ist aus den oben angeführten Gründen kinetisch nur im Sauren und allenfalls in gepufferten Lösungen möglich, in alkalischen Lösungen muß die Einstellung des Gleichgewichtes (324.8) über Reaktion (3') verlaufen.

Betrachtet man den kathodischen Reaktionsmechanismus allein, so ist die Deutung mit der gehemmten Reaktion (2'), der das Gleichgewicht der Reaktionen (3') bzw. (5') vorgelagert ist, möglich.

Betrachtet man dagegen beide Reaktionsmechanismen gemeinsam, so ergeben sich gewisse Schwierigkeiten, die im folgenden diskutiert werden.

In den Abb.68-70 sind noch einmal empirische Stromspannungskurven für Θ=0,75 bei den pH-Werten 0,3;13,9 mit ausgezogenen Linien (i_+ und i_-) eingetragen. Der experimentell erfaßte Bereich von 10^{-5} - 10^{-1} A/cm^2 ist durch Verstärkung der Linien hervorgehoben. Zusätzlich sind Austauschstromdichten der Reaktionen (1) bis (5) nach den Gleichungen (324.6,7,11 und 12) mit einem Durchtrittsfaktor α=0,5 eingetragen. (Gestrichelte Linien)

Die absolute Größe der Austauschstromdichten ist zunächst noch frei wählbar, muß aber stets den Bedingungen für die

anodische LK $i_{o1} + i_{o2} \gg i_{o3} + i_{o5}$ und für die

kathodische LK $i_{o1} + i_{o2} \ll i_{o3} + i_{o5}$

genügen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß i_{o1} und i_{o3} pH-unabhängig sind, i_{o2} und i_{o5} dagegen pro pH-Einheit um eine Zehnerpotenz zu- bzw. abnehmen.

Mit diesen Bedingungen sind die oberen Grenzen der Austauschstromdichten festgelegt, da die Austauschstromdichten der anodischen Gleichgewichtsreaktionen (1) und (2) bei den Potentialen der kathodischen LK kleiner als die experimentell erfaßten Stromdichten ($i > 20\mu A/cm^2$) sein

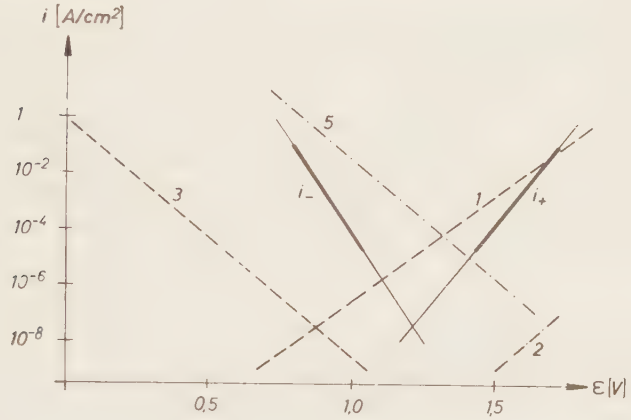


Abb.68: Empirische Stromspannungskurven (i_+ und i_-) und Austauschstromdichten der Reaktionen (1,2,3 und 5) beim pH 0,3.Θ=0,75.

sollen und die der kathodischen Gleichgewichtsreaktionen (3) und (5) bei den Potentialen der anodischen LK kleiner als $20\mu A/cm^2$ sein sollen. So folgt aus Abb.68, daß i_{o1_2} bei einem Potential von 1000mV bereits kleiner als $20\mu A/cm^2$ sein muß, damit die kathodische Reduktion bei diesem Potential gehemmt abläuft. Entsprechend muß i_{o5} bei 1400mV kleiner als 20µA sein, damit die anodische Reaktion gehemmt ist ($i_5 \gg i_{o5}$).
Aus den alkalischen Stromspannungskurven (Abb.70) folgt die Grenze für i_{o2} und i_{o3}. Bei ε =150mV muß $i_{o2} < 20\mu A$ sein, beim Potential von 500mV muß $i_{o3} < 20\mu A$ sein. An diesen oberen Grenzen ist wenig zu ändern, da bei Θ=0.75 sowohl Oxydation als auch Reduktion sogar schon bei den kleinen

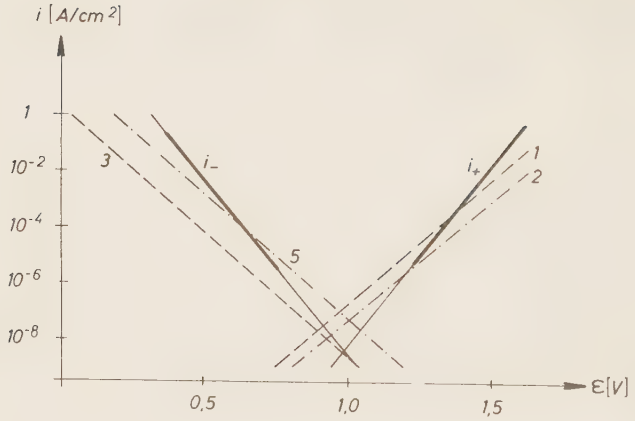


Abb.69: Stromspannungskurven beim pH 6

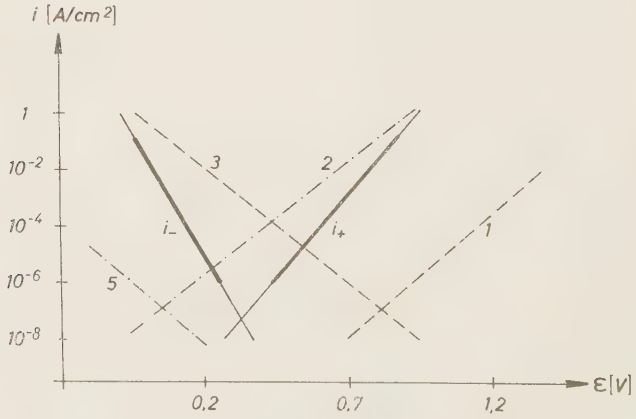


Abb. 70: Stromspannungskurven beim pH 13,9

Stromdichten von $i=20\mu A/cm^2$ gehemmt waren. Nimmt man aber die Grenzen höher an, so müßten die LKK mit 20µA praktisch ungehemmt ablaufen.

Auf Grund dieser Abschätzung ergibt sich, daß im Sauren

$$i_{o1} \gg i_{o2} \qquad \text{und} \qquad i_{o5} \gg i_{o3}$$

sein müssen, wenn man anodisch und kathodisch mit einem vorgelagerten Gleichgewicht rechnet. Im Alkalischen gilt

$$i_{o1} \ll i_{o2} \qquad \text{und} \qquad i_{o3} \gg i_{o5}$$

Die oben aufgestellte Bedingung, daß die Austauschstromdichte des vorgelagerten Gleichgewichtes anodisch bzw. kathodisch größer sein muß als i_+ bzw. i_- läßt sich also im Sauren und Alkalischen erfüllen. Beim pH 6 (Abb.69) ist diese Bedingung nur noch knapp erfüllt, allerdings sind hier die experimentellen b-Faktoren auch etwas größer als bei den anderen pH-Werten. Das ließe sich zwanglos erklären, wenn die vorgelagerten Gleichgewichte nicht mehr eingestellt sind.

Im Sauren gilt auf Grund dieser Abschätzungen allerdings die kathodische Bedingung $i_{o2} \gg i_{o1}$ nicht mehr. Im Gegenteil: i_{o2} ist völlig zu vernachlässigen. Wenn aber die kathodische Reduktion über die gehemmte Reaktion (1) verläuft, müßte die Reaktionsordnung $\nu_{H^+}=2$ werden statt 1, wie sie einwandfrei aus den Experimenten folgt. Hier lassen sich also die geforderten Bedingungen nicht mehr erfüllen, daher kann das vorgelagerte Gleichgewicht der Reaktionen (3') bzw. (5') nicht im gesamten pH-Bereich zur Deutung benutzt werden, wenn gleichzeitig der anodische Mechanismus mit dem vorgelagerten Gleichgewicht (1) bzw. (2) erläutert wird.

Anodisch sind dagegen im Sauren die Bedingungen erfüllt: das Gleichgewicht (1) hat eine hinreichende Austauschstromdichte und die Austauschstromdichte der Folgereaktion (5) ist wesentlich kleiner als i_+, aber größer als i_{o3}.

Im Alkalischen entstehen dieselben Schwierigkeiten bei der Deutung der Oxydation: das Gleichgewicht kann zwar noch über Reaktion (2) eingestellt werden, aber als Folgereaktion ist (3) viel schneller als (5). In diesem Fall müßte

$\nu_{OH'}=2$ werden. Da vor allem bei kleinem θ die Reaktionsordnung $\nu_{OH'}>1$ ist, kann dies wegen der Streuung der Meßwerte im Alkalischen zumindestens bei kleinem θ nicht ausgeschlossen werden.
Die kathodische Reduktion ist im Alkalischen mit dem vorgelagerten Gleichgewicht zu deuten, da i_{03} größer als i_- ist und $i_{02} \gg i_{01}$.
Im Neutralen (Abb.69) lassen sich keine einwandfreien Aussagen machen, da alle Stromspannungskurven sehr dicht beieinander liegen. Eine relativ geringe Verschiebung der Kurven, die doch mit gewisser Willkür festgelegt sind, kann den Elektrodenmechanismus umkehren.
Bei niedrigeren Bedeckungsgraden liegen qualitativ dieselben Verhältnisse vor, daher wird hier auf eine weitere Diskussion verzichtet.
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß auch die Deutung des Reaktionsmechanismusses mit einem Gleichgewicht, das der Durchtrittsreaktion vorgelagert ist, Schwierigkeiten macht. Auf Grund der experimentellen Daten müssen über den Bedeckungsgrad an PtOH sowie über den Verlauf der Stromspannungskurven sehr bestimmte Annahmen gemacht werden. Wenn diese erfüllt sind, ist eine Deutung der Reaktionsordnung $\nu_{OH'}=1$ für die anodische Stromdichte im Sauren und Neutralen möglich. Im Alkalischen müßten Abweichungen zu höherer Reaktionsordnung ($\nu_{OH'}=2$) oder zu größerem b-Faktor ($b \approx 120mV$) (Reaktion (2) gehemmt) auftreten.

Die Reaktionsordnung $\nu_{H^+}=1$ der kathodischen Stromdichte kann im Alkalischen und Neutralen durch ein vorgelagertes Gleichgewicht gedeutet werden. Im Sauren müßten Abweichungen in der Reaktionsordnung ($\nu_{H^+}=2$) oder im b-Faktor ($b \approx 120mV$) auftreten, je nachdem, ob Reaktion (1) oder (5) geschwindigkeitsbestimmend wird.
Diese Betrachtungen gingen davon aus, daß das PtOH in beiden Reaktionsgleichungen dasselbe ist. Es ist aber auch möglich, daß die energetischen Zustände des PtOH in den beiden Gleichungen unterschiedlich sind, so daß auch die kinetischen und thermodynamischen Beziehungen ganz andere sind.

Dann gelten auch für konstantes Potential und konstanten Bedeckungsgrad z.B. für i_{O2} in anodischer Richtung andere Gleichungen als für i_{O2} in kathodischer Richtung, weil von einem anderen PtOH auszugehen ist. Der kathodische Reduktionsmechanismus ist von anodischen dann praktisch unabhängig und die Deutung mit einem vorgelagerten Gleichgewicht möglich.

325. Die Felddissoziation in der Doppelschicht

Bisher wurde angenommen, daß auch in der Doppelschicht mit den Geschwindigkeitskonstanten des reinen Wassers gerechnet werden kann. Unter dieser Voraussetzung konnte gezeigt werden, daß die Deckschichtbildung höchstens im stark Alkalischen über die Reaktion (2) und die Reduktion höchstens im Sauren über die Reaktion (5') laufen kann. Ein anderes Bild ergibt sich, wenn man die Felddissoziation berücksichtigt. Es ist seit langem bekannt, daß schon Feldstärken von 100kV/cm die Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte um einige Prozente erhöhen (Wien (101)). In der Doppelschicht dagegen, die bei großer Elektrolytkonzentration nur ca. 5-10Å dick ist, tritt ein Potentialsprung φ auf, der 1V und mehr betragen kann.
Das Lippmannpotential des Platins liegt bei ca. 200mV(5), so daß am Platin bei einem Potential von 1,2V φ=1V.
Mit der Doppelschichtdicke d lassen sich daraus Feldstärken $E=\varphi/d$ von ca.10^7V und mehr berechnen. Wenn jetzt Wassermoleküle in das Gebiet dieser hohen Feldstärken kommen, werden die Dissoziationsverhältnisse grundlegend geändert.

Die Theorie von Onsager (102) liefert für das Verhältnis der Dissoziationskonstanten K(E) bei der Feldstärke E zur der im feldfreien Elektrolyten K(0)

$$K(E)/K(0) = 1 + b + b^2/3 + \ldots\ldots \qquad (325.1)$$

Die Größe b ergibt sich für 1,1-wertige Elektrolyte, auf die wir uns hier beschränken können, zu

$$b = \frac{e^3 E}{\varepsilon k^2 T^2} = \frac{qeE}{kT} \qquad (325.2)$$

e ist die Elementarladung, ε die Dielektrizitätskonstante und $q=e^2/\varepsilon kT$ der Bjerrumsche kritische Ionenabstand. Nach diesen Gleichungen ist die Änderung der Dissoziationskonstanten mit der Feldstärke unabhängig von speziellen Molekelgrößen.
Gl.(325.1) ist aber auch nur eine Näherung für kleine Feldstärken. Für große Feldstärken, wie sie in der Doppelschicht auftreten, müßte aber

$$K(E)/K(0) = (1+b+b^2/3..)\frac{kT}{aeE}\cdot\sinh(\frac{aeE}{kT})$$
$$= (1+b+b^2/3...)\frac{kT}{aeE}\cdot\exp(\frac{aeE}{kT}) \qquad (325.3)$$

geschrieben werden. (Diese Gleichung gibt Onsager nicht explizit an). In dieser Gleichung tritt a, der Abstand der Ionen im undissoziierten Molekül, auf. Ist a nicht viel kleiner als die Doppelschichtdicke d, kann K(E) also um viele Zehnerpotenzen größer werden als K(0). In sauren Elektrolyten, in denen c_{H° schon sehr groß ist, wird demnach die OH'-Konzentration sehr viel größer werden als im feldfreien Elektrolyten, während c_{H° etwa gleich bleibt.

Ein größeres K(E) bedeutet aber auch eine Steigerung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Wassers, so daß die Reaktion (2), der Durchtritt von OH'-Ionen kinetisch noch möglich ist, wenn die Potentialdifferenz in der Doppelschicht genügend groß ist.
Mit Hilfe einfacher kinetischer Überlegungen können zumindestens qualitative Aussagen über die Steigerung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Wassers in Gebieten hoher Feldstärke gemacht werden. Dazu sind zwei Effekte zu berücksichtigen: die Änderung der Aktivierungsenergien und die Energieaufnahme der Moleküle bzw. Ionen im elektrischen Feld. Die freie Aktivierungsenergie der Dissoziation g_f wird ebenso wie die der Assoziation g_a im elektrischen Felde richtungsabhängig. g_d wird in Feldrichtung um einen Betrag

$$\lambda eE\cos\theta$$

erniedrigt, da die Protonen bevorzugt in Richtung des negativen Poles abdissoziieren werden. λ bedeutet hierbei

den Aktivierungsabstand, der in der Größenordnung des Atomradius liegen wird. Da die Aktivierungsenergie g_d die Geschwindigkeit exponentiell beeinflußt, nimmt der Einfluß dieses Gliedes $\lambda eE\cos\theta$ bei hohen Feldstärken sehr rasch mit wachsendem θ ab. Es brauchen daher nur noch Dissoziationen in Feldrichtung berücksichtigt zu werden, so daß $\lambda eE\cos\theta \approx \lambda eE$ gesetzt werden kann.

Weiternin muß die Energieaufnahme U polarisierbarer Moleküle berücksichtigt werden, die durch

$$U = \frac{1}{2}\alpha \cdot E^2$$

gegeben ist. α ist die Polarisierbarkeit. Ferner werden die Dipole im elektrischen Felde ausgerichtet, wobei sie die Energie

$$U = \mu E\cos\theta$$

aufnehmen. Diese Energieaufnahme wird bei hohen Feldstärken aber nicht mehr den einfachen Gleichungen folgen, so daß im folgenden nur allgemein U=f(E) angesetzt wird. In die Aktivierungsenergie geht nur die Differenz $\Delta U_d = f_x(E) - f_{H_2O}(E)$ der Energieaufnahmen vom Übergangskomplex X und dem Wassermolekül ein, die sicher sehr klein sein wird.

Für die freie Aktivierungsenergie in Feldrichtung $g_d(E)$ ist also anzusetzen

$$g_d(E) = g_d - \lambda eE + \Delta U_d \approx g_d - \lambda eE \qquad (325.4)$$

Daraus folgt für die Geschwindigkeitskonstante $k_d(E)$ in Feldrichtung

$$k_d(E) = k_d \cdot \exp\left(\frac{\lambda eE - \Delta U_d}{kT}\right) \approx k_d \cdot \exp\left(\frac{\lambda eE}{kT}\right) \qquad (325.5)$$

Die Dissoziationsgeschwindigkeit wird bei hohen Feldstärken in Feldrichtung nach dieser Gleichung um viele Zehnerpotenzen gesteigert, wenn $\lambda eE \gg kT$. Entgegen der Feldrichtung wird die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $k_d(-E)$ dagegen um denselben Faktor erniedrigt, so daß die Dissoziation entgegen der Feldrichtung praktisch keine Bedeutung mehr hat:

$$k_d(-E) = k_d \cdot \exp\left(-\frac{eE\lambda + \Delta U_d}{kT}\right) \approx k_d \cdot \exp\left(-\frac{\lambda eE}{kT}\right) \qquad (325.6)$$

Entsprechende Überlegungen lassen sich für die Assoziation anstellen. Ein Proton wird sich leichter mit einem OH'-Ion assoziieren, wenn es dabei in Feldrichtung wandert. Muß es entgegen der Feldrichtung wandern, wird die Assoziation we-

sentlich erschwert:

$$k_a(E) = k_a \cdot \exp\left(\frac{\lambda' eE - \Delta U_a}{kT}\right) \approx k_a \cdot \exp\left(\frac{\lambda' eE}{kT}\right) \quad (325.7)$$

und

$$k_a(-E) = k_a \cdot \exp\left(-\frac{\lambda' eE + U_a}{kT}\right) \approx k_a \cdot \exp\left(-\frac{\lambda' eE}{kT}\right) \quad (325.8)$$

Der Aktivierungsabstand λ' wird eine andere Größe haben als bei der Dissoziation, desgleichen wird der Wert von ΔU_a von ΔU_d verschieden sein.

Betrachten wir jetzt die Molekelschicht Wasser unmittelbar an der Elektrodenoberfläche. Die Dissoziation eines Protons in Feldrichtung (bei positiven Elektrodenpotentialen heißt das zum Elektrolyten hin) ist erleichtert. In umgekehrter Richtung kann dagegen praktisch keine Dissoziation stattfinden. Die Assoziation entgegen der Feldrichtung (bei positiven Potentialen heißt das Assoziation zwischen einem OH'Ion an der Elektrode und einem H$^+$-Ion von der Elektrolytseite) ist aber gehemmt. Fließt kein Strom durch die Elektrode, so muß im stationären Zustand mit Gl.(325.5) und (325.8) gelten

$$\frac{dc_{OH'}}{dt} = 0 = k_d(E) c_{H_2O}(E) - k_a(-E) c_{H^+}(E) \cdot c_{OH'}(E) \quad (325.9)$$

$$= k_d \cdot c_{H_2O}(E) \cdot \exp\left(\frac{\lambda eE}{kT}\right) - k_a \cdot c_{H^+}(E) \cdot c_{OH'}(E) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda' eE}{kT}\right)$$

Die Konzentrationen sind hier stets durch (E) markiert, weil die Konzentrationen abhängig sein werden von der Feldstärke. Für stark saure Lösungen wird $c_{H^+}(E) \approx c_{H^+}$ sein, desgleichen soll angenommen werden, daß die Wasserkonzentration $c_{H_2O}(E) \approx c_{H_2O}$. Dann ergibt sich mit der Konzentration der OH'-Ionen im feldfreien Wasser

$$c_{OH'} = k_d c_{H_2O} / k_a c_{H^+}$$

aus (325.9) für die OH'-Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche

$$c_{OH'}(E) = c_{OH'} \cdot \exp\left[\frac{(\lambda+\lambda')eE + \Delta U_a - \Delta U_d}{kT}\right] \approx c_{OH'} \cdot \exp\left(\frac{\lambda+\lambda')eE}{kT}\right) \quad (325.10)$$

die gegenüber dem feldfreien Elektrolyten wesentlich erhöht ist. Das Exponentialglied in (325.10) wird mit dem in

(325.3) identisch, wenn man $\lambda+\lambda'=a$ setzt.
Die entscheidende Bedeutung der Gleichungen (325.5) und (325.10) für die Diskussion des Reaktionsmechanismusses liegt darin, daß die OH'-Konzentration an der Elektrode bei hohen Potentialen wesentlich über die Elektrolytkonzentration hinausgeht, und daß die Dissoziationsgeschwindigkeit von Wassermolekeln im Gebiet hoher Feldstärken um viele Zehnerpotenzen gesteigert werden kann, wenn $\lambda eE \gg kT$.
Eine genauere Auswertung dieser Gleichungen ist allerdings nicht sinnvoll, da zu viele Daten unbekannt sind. Die Dicke der Doppelschicht, die die Größe der Feldstärke bestimmt, kann nur grob angegeben werden. Unbekannt ist, ob die Konzentration der Wassermolekeln in den Gebieten hoher Feldstärken tatsächlich gleich groß ist wie im Elektrolyten. Schließlich kann über die Größe von ΔU nichts ausgesagt werden, da die Polarisierbarkeiten bei hohen Feldstärken ganz andere sein können als bei niedrigen Feldstärken. Setzt man bei hohen Feldstärken die Gültigkeit von (325.10) voraus, ergibt sich für die anodische Stromdichte die Beziehung

$$i_+ = k_+ c_{OH'}(E)\cdot\exp\left(\frac{\alpha F\varepsilon}{RT} - k_1\theta\right) = k_+ c_{OH'}\cdot\exp\left[\left(\alpha+\frac{(\lambda+\lambda')}{d}\right)\frac{F\varepsilon}{RT} - k_1\theta\right] \qquad (325.11)$$

mit dem b-Faktor

$$b = \frac{2{,}3RT}{F\left[\alpha + \frac{(\lambda+\lambda')}{d}\right]}$$

und der Reationsordnung $\nu_{OH'}=1$.
Bei Berücksichtigung der Felddissoziation ist demnach die Deutung der Reaktionsordnung 1 für die OH'-Ionen auch im Sauren möglich.
Eine analoge Deutung für die kathodische Reduktion (5') im Alkalischen unter Beteiligung der H^--Ionen ist aber nicht möglich, da die Reduktion im Alkalischen bei Potentialen stattfindet, die in der Gegend des Lippmannpotentials liegen. Dann ist die Feldstärke in der Doppelschicht aber sehr klein, und es kommt nicht zu einer Erhöhung der $H^\cdot$-Konzentration. Reaktion (5') ist im Alka-

lischen also mit Sicherheit auszuschließen.

326. Der Einfluß der Kristallflächen

Es ist noch zu diskutieren, wie die Kristallflächen die Deckschichtkinetik beeinflussen. In Abschnitt 167 ist gezeigt worden, daß die Sauerstoffatome auf den einzelnen Flächen unterschiedliche Lagen und damit auch unterschiedliche energetische Zustände haben. Weiterhin zeigten LKK an geätzten Elektroden (Abschnitt 221) in Übereinstimmung mit der Literatur, daß die Elektrodenoberfläche aufgerauht wird. Es ist also auch noch mit einer beachtlichen Zahl energiereicher Platinatome auf der Oberfläche (ad-Atome) zu rechnen, die die energetischen Effekte bei der Chemisorption weiter komplizieren. Im folgenden wird daher von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen gesprochen, womit sowohl Plätze auf verschiedenen Flächen als auch Plätze auf gleicher Fläche, aber mit unterschiedlicher Anzahl benachbarter ad-Atome gemeint sind.
Es ist anzunehmen, daß der Reaktionsmechanismus an verschiedenen Adsorptionsplätzen derselbe ist, d.h. daß an allen Plätzen eine Gleichung vom Typ (316.1) gilt. Die Konstanten k_+, k_1 und b_+ usw. können aber unterschiedlich sein.
a) Ist die Adsorptionsenthalpie an den verschiedenen Plätzen unterschiedlich, äußert sich der Einfluß der Plätze in unterschiedlichen Gleichgewichtspotentialen und unterschiedlichen Konstanten k_+ und k_-. Auch Änderungen der freien Aktivierungsenthalpie verändern diese Konstanten.

Die Deckschichtbildung beginnt in diesem Fall an den Adsorptionsplätzen mit dem größten k_+. Wenn das Potential steigt, werden schließlich auch die Plätze mit kleinerem k_+ belegt, die LK wird dann etwas flacher. Bei einer Änderung der Stromdichte bleibt das Verhältnis der Teilstromdichten an verschiedenen Plätzen zueinander konstant.
b) Ist der Einfluß des Bedeckungsgrades an den Plätzen unterschiedlich, z.B. wegen geringerer Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander, ändert sich die Konstante k_1 bzw. k_2. Zuerst werden die Adsorptionsplätze mit

kleinem k_1 besetzt, wenn die übrigen Konstanten gleich groß sind. Bei einer Änderung der äußeren Stromdichte bleibt das Verhältnis der Teilstromdichten aber wieder konstant.

c) Wenn die Doppelschicht einen unterschiedlichen Einfluß auf die Chemisorption hat, ändert sich der Durchtrittsfaktor α und damit der b-Faktor der Adsorptionsplätze. Bei einer Änderung der Stromdichte ändert sich auch das Verhältnis der Teilstromdichten zueinander. Bei hohen Stromdichten (entsprechend hohen Potentialen) fließt der größte Teil des Stromes über die Adsorptionsplätze mit niedrigem b-Faktor, bei niedrigen Stromdichten ist der Anteil der Plätze mit hohem b-Wert größer.

Beim Umschalten von einer Stromdichte i_1 auf eine höhere i_2 werden die Plätze mit niedrigem b-Wert bevorzugt, entsprechend erhält man eine relativ geringe Potentialänderung. Erst wenn der Bedeckungsgrad dieser Plätze relativ groß geworden ist, steigt der Anteil der Plätze mit größerem b-Wert wieder an. Das ist in Abschnitt 232 bereits diskutiert worden.

Schaltet man dagegen von einer höheren Stromdichte i_2 auf eine niedrigere i_1, so werden nun die Adsorptionsplätze mit hohem b-Wert bevorzugt und man erhält relativ hohe Potentialänderungen. In diesem Sinne wäre die Restladekurve sowie das Unterschwingen des Potentials in Abb.50 zu deuten.

Da allerdings bei potentiostatischen Messungen z.B. bei hohen Stromdichten und kurzen Zeiten stets größere b-Werte gemessen wurden als in kurzen Zeiten, muß der Flächenanteil der Adsorptionsplätze mit relativ niedrigem b-Wert gering ($< 0{,}2$) sein. Auch der Anteil der Plätze mit relativ hohem b-Wert scheint, wie die Restladekurven zeigen, nicht groß zu sein.

Es kann mit diesen Annahmen aber nicht gedeutet werden, warum die b-Faktoren aus potentiostatischen Messungen mit zunehmender Zeit abnehmen. Hierfür müssen noch andere Effekte ausschlaggebend sein.

33. Zusammenfassung

Die Kinetik der Deckschichtbildung und -reduktion auf Platin in Abhängigkeit vom Potential, Bedeckungsgrad und pH-Wert wurde mit stationären und instationären galvanostatischen und potentiostatischen Messungen untersucht. Die wichtigsten Meßergebnisse sind in Gl.(316.1) zusammengefaßt.

Geschwindigkeitsbestimmend ist eine Durchtrittsreaktion; sowohl die anodische als auch die kathodische Stromdichte lassen sich daher durch Tafelsche Gleichungen beschreiben. Die b-Faktoren dieser Gleichungen hängen vom Bedeckungsgrad und dem vorgegebenen Elektrodenzustand ab. Sie können nicht als b-Faktoren einer einfachen Redoxreaktion gedeutet werden, da sie häufig kleiner als 60mV sind.

Die Gleichgewichtspotentiale sind nicht direkt meßbar, sondern nur durch Extrapolation zugänglich. Daher ist auch die Bestimmung der Austauschstromdichten, die in der Größenordnung von µA bis nA/cm^2 liegen, unsicher.

Aus der pH-Abhängigkeit der Stromdichte bei konstantem Potential und Bedeckungsgrad folgt, daß die anodische Stromdichte der Konzentration der OH'-Ionen etwa proportional ist. Es wird gezeigt, daß diese Abhängigkeit in dem gesamten untersuchten pH-Bereich mit einer geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion der OH'-Ionen (Reaktion (2))

$$Pt + OH' \longrightarrow Pt(OH) + e^- \qquad (2)$$

nur erklärt werden kann, wenn man die Felddissoziation in der Doppelschicht berücksichtigt. Eine Deutung der Reaktionsordnung $\nu_{OH'}=1$ im gesamten pH-Bereich ist mit gewissen Schwierigkeiten aber auch möglich, wenn man annimmt, daß die obige Reaktion und die Reaktion (1)

$$Pt + H_2O \rightleftharpoons Pt(OH) + H^+ + e^- \qquad (1)$$

im Gleichgewicht und einer gehemmten pH-unabhängigen Durchtrittsreaktion

$$Pt(OH) \longrightarrow PtO + H^+ + e^- \qquad (5)$$

vorgelagert sind. Es ergeben sich aus diesen Überlegungen b-Faktoren in der Größenordnung von 60mV.

Die kathodische Stromdichte ist der Protonenkonzentration proportional. Im gesamten pH-Bereich kann diese Proportionalität nur mit einem eingestellten pH-abhängigen, vor-

gelagerten Gleichgewicht der Reaktion (3')

$$PtO + H_2O + e^- \rightleftharpoons Pt(OH) + OH' \qquad (3)$$

bzw. Reaktion (5') gedeutet werden, dem die gehemmte pH-unabhängige Durchtrittsreaktion (2') folgt.

Der Bedeckungsgrad kann nur relativ definiert werden, da aus den elektrochemischen Daten nicht ermittelt werden konnte, wann eine Monoschicht gebildet ist. Für den Zustand einer Elektrode ist nicht nur der Bedeckungsgrad, sondern auch die Vorgeschichte von Bedeutung. Eine "Gleichgewichtsbelegung" (vgl.Abschnitt 225) stellt sich in dem Verlauf von Minuten nicht ein. Die anodische und kathodische Stromdichte nehmen bei anodisch eingestelltem Bedeckungsgrad exponentiell mit Θ ab. Der Einfluß des Bedeckungsgrades auf die anodische Stromdichte läßt sich mit der Theorie von Temkin erklären, für die kathodische Reduktion ist das Modell jedoch nicht verwendbar. Es ist anzunehmen, daß der anodischen Durchtrittsreaktion eine chemische Reaktion oder Umwandlung folgt, die auch für die zunehmende Irreversibilität der LK verantwortlich ist.

Messungen über den Einfluß der Zeit zeigen, daß die PtO-Bindung mit der Zeit fester wird. Ein Einfluß von Oberflächendiffusion konnte nicht festgestellt werden.

Bei instationären Messungen treten einige Anomalien auf, die mit dem Einfluß der Kristallflächen bzw. mit Unterschieden zwischen den Adsorptionsplätzen gedeutet werden können.

Durch Vergleichsmessungen am Gold und Palladium wird gezeigt, daß die Deckschichtbildung und -reduktion an diesen Metallen ähnlichen Gesetzen gehorcht wie am Platin.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

(1) F.P.Bowden: Proc.Roy.Soc.(London) Ser.A 125,446 (1929)
(2) P.Rüetschi u.P.Delahay: J.chem.Phys.23,556 (1955)
(3) K.J.Rosental u.V.J.Veselowski: DAN UdSSR 111,637 (1956)
(4) K.J.Vetter u.D.Berndt:Z.Elektroch.62,378 (1958)
(5) K.J.Vetter:Elektrochemische Kinetik,Berlin 1961,S.500
(6) L.Young: Anodic Oxide Films,New York 1961,S.278.
(7) V.E.Kasarinow: Z.phys.Chem.(Leipz.)226,167 (1964)
(8) H.Laitinen u.C.G.Enke:J.electrochem.Soc.107,773 (1960)
(9) S.W.Feldberg,C.G.Enke u.C.E.Bricker:ibid.110,826 (1963)
(10) S.J.Mayell u.S.H.Langer:ibid,111,438 (1964)
(11) J.Giner:Z.Elektrochem.63,386 (1959)
(12) S.Shuldiner u.J.B.Warner:J.electrochem.Soc.112,212 (1965)
(13) H.Dietz u.H.Göhr:ElectrochimActa 8,343 (1963)
(14) " " :Z.phys.Chem.(Leipz.)223,113 (1963)
(15) H.Dietz u.K.Nagel: Electrochim.Acta 4,1 (1961)
(16) M.W.Breiter: J.electroanal.Chem.7,38 (1964)
(17) F.G.Will u.C.A.Knorr:Z.Elektrochem.64,258 (1960)
(18) M.A.V.Devanathan u.M.Visscher:J.electroanal.Chem. 8,127 (1964)
(19) W.S.Bagotzki,W.J.Lukjanytschewa,A.I.Osche u. W.J.Tichomirow: DAN UdSSR 159,644 (1964)
(20) W.S.Bagotzki u.W.J.Lukjanytschewa: DAN UdSSR 155, 160 (1964)
(21) S.Gilman: Electrochim.Acta 9,1025 (1964)
(22) Gmelins Handbuch der anorg.Chem. 3A,S.326 (1958)
(23) " " " " " 68B,8 (1942)
(24) W.W.Lossew,M.A.Dombrowski,A.J.Molodow,W.W.Gorodezki: Electrochim.Acta 8,387 (1963)
(25) G.Grube: Z.Elektrochem.35,703 (1929)
(26) F.Bran:ibid.8,197 (1902)
(27) Gmelin (23), S. 298
(28) T.Dickinson,R.C.Irwin,W.F.K.Wynne-Jones:J.electroanal. Chem.7, 297 (1964)
(29) D.F.A.Koch:Nature 202,387 (1964)
(30) J.O.M.Bockris,M.Genshaw u.A.K.N.Reddy: J.electroanal. Chem.8,406 (1964)

(31) F.C.Anson,J.J.Lingane:J.am.Soc.79,4901 (1957)
(32) M.Breiter,C.A.Knorr u.R.Meggle:Z.Elektrochem.59, 153 (1964)
(33) M.Becker u.M.Breiter:ibid.60,1080 (1956)
(34) M.W.Breiter: Electrochim.Acta 7,601 (1962)
(35) E.A.Aikazyan: J.phys.Chem.UdSSR 33,1016 (1959)
(36) F.C.Anson:J.am.Soc.81,1554 (1959)
(37) B.B.Baker u.W.H.McNevin:J.am.Soc.75,1476 (1953)
(38) G.Bianchi,F.Mazza u.T.Mussini:Electrochim,Acta 7, 475 (1962)
(39) J.Giner:Z.Elektrochem.64,491 (1960)
(40) " :Electrochim.Acta 4,42 (1961)
(41) M.W.Breiter:Electrochim.Acta 9,441 (196)
(42) W.Vielstich:Z.Instrumentenkunde 71,29 (1963)
(43) L.Müller u.L.N.Nekrassow: DAN UdSSR 157,416 (1964)
(44) W.A.Sacharow u.O.A.Songina:J.phys.Chem.UdSSR 38,767 (1964)
(45) D.G.Davis: Talanta 3,335 (1960)
(46) R.Lorenz u.P.E.Spielmann:Z.Elektrochem.15,293 (1909)
(47) G.Grube:ibid.16,621 (1910)
(48) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. US National Bureau of Stand.1952,Tab.37-1
(49) G.Rädlein u.E.Lange:Z.Elektrochem.61,727 (1957)
(50) Gmelin (23), S. 263
(51) M.Breiter u.B.Kennel:Z.Elektrochem.64,1180 (1960)
(52) W.G.French u.T.Kuwana:J.phys.Chem. 68,1279 (1964)
(53) E.Lange:Z.phys.Chem.(Leipz.)226,209 (1964)
(54) G.Rädlein:Z.Elektrochem.61,727 (1957)
(55) Gmelins Handbuch der anorg.Chem.68C,S.30 (1940)
(56) K.Schwabe u.C.Weissmantel:Electrochim.Acta 9,991 (1964)
(57) C.Weissmantel: Z.phys.Chem.(Leipz.)226,17 (1964)
(58) A.D.Obrutschewa:J.phys.Chem.UdSSR 26,1448 (1952)
(59) A.N.Frumkin u.W.J.Nesterowa:ibid.26,1178 (1952)
(60) E.K.Rideal u.O.H.Wansbrough-Jones:Proc.Roy.Soc.(London) Ser.A 123,202 (1929)
(61) R.A.Fisher,H.Chon u.J.G.Aston:J.phys.Chem.68,3240 (1964)
(62) C.W.Oatley: Proc.Phys.Soc.51,318 (1936)
(63) J.Giner u.E.Lange:Naturw.40,506 (1953)

(64) C.M.Quinn u.M.W.Roberts:Trans.Farad.Soc.60,899 (1964)
(65) H.Eyring,S.Glasstone u.K.J.Laidler:J.chem.Phys.7, 1053 (1939)
(66) Ts.Salstind u.S.V.Krshler:J.phys.Chem.UdSSR 25,565 (1951)
(67) A.Hickling: Trans.Farad.Soc.41,333 (1945)
(68) M.A.Balaschowa:Electrochim.Acta 7,559 (1962)
(69) " :J.phys.Chem.UdSSR 32,2266 (1958)
(70) M.W.Breiter:J.electrochem.Soc.109,42 (1962)
(71) S.Ershler u.A.Frumkin:Trans.Farad.Soc.35,464 (1939)
(72) A.Frumkin: Sov.Phys.4,239 (1933)
(73) A.Frumkin,A.Shlygin,W.Medwedowski:Acta Physicochim. UdSSR 4,911 (1936)
(74) A.Hickling u.S.Hill:Trans.Farad.Soc.46,550 (1950)
(75) A.Hickling:ibid.42,518 (1946)
(76) J.S.Mayell u.S.H.Langer:J.electroanal.Chem.7,288 (1964)
(77) K.Schwabe:Electrochim.Acta 6,223 (1962)
(78) E.W.Müller:Erg.exakt.Naturw.27,290 (1953)
(79) J.A.Becker:Adv.Cat.7,175 (1955)
(80) A.T.Gwathmey u.R.E.Cunningham:ibid.10,60 (1958)
(81) E.Rabinowitsch u.E.Thilo:Z.phys.Chem.B6,295 (1930)
(82) F.G.Will:J.electrochem.Soc.112,451 (1965)
(83) Hodgman:Handbook of Chem.and.Phys., Cleveland (1962) S.2687
(84) K.Arnold u.K.J.Vetter:Z.Elektrochem.64,407 (1958)
(85) G.Klein:Diss.TU (1961)
(86) M.W.Breiter:J.electroanal.Chem.8,230 (1964)
(87) P.Reichinstein u.W.v.Reyter:Z.Elektrochem.33,237 (1927)
(88) W.R.Fusing u.W.Kaufmann:J.Chem.Phys.20,1129 (1952)
(89) W.Meyer zur Capellen:Integraltafeln,Berlin (1950),S.143
(90) J.O'M.Bockris u.A.K.Shamshul Huq:Proc.Roy.Soc.237, 277 (1956)
(91) G.Armstrong u.J.A.V.Butler:Trans.Farad.Soc.29,1261 (1933)
(92) M.Temkin:J.phys.Chem.UdSSR 15,296 (1941)
(93) " :ibid.21,517 (1947)
(94) Beldowitsch;Acta Physicochim.UdSSR 1,961 (1935)
(95) T.B.Grimley:Adv.Cat.12,1 (1960)
(96) M.Breiter u.W. Gold:Z.Elektrochem.64,1180 (1960)

(97) K.J.Vetter:Passivierende Filme u.Deckschichten, Berlin,S.72 (1956)
(98) M.Eigen u.L.de Maeyer:Z.Elektrochem.59,986 (1955)
(99) G.Ertl u.H.Gerischer:ibid,66,560 (1962)
(100) M.Eigen: Z.phys.Chem.NF 1,176 (1954)
(101) M.Wien:Phys.Zeitschr.32,545 (1931)
(102) L.Onsager:J.chem.Phys.2,599 (1934)
(103) M.Eigen u.L.deMaeyer:Proc.Roy.Soc.A247,505 (1958)

Verzeichnis der verwandten Abkürzungen

$b = 2{,}3b'$	Faktor der Tafelgleichung (161.1) [mV]
C	Doppelschichtkapazität [$\mu F/cm^2$]
F	Faradaysche Zahl
i	Stromdichte [A/cm^2]
i_C	kapazitive Stromdichte
i_F	Faradaysche Stromdichte
i_S	Störstromdichte
i_+, i_-	anodische und kathodische Teilstromdichte
i_1, i_2	äußere Stromdichte vor bzw. nach einem galvanostatischen Umschaltvorgang
k, k', k_3, k_4	beliebige Konstanten
k_1, k_2	Konstanten für den Einfluß von θ (Gl.316.1)
k_+, k_-	Konstanten für die anodische bzw.kathodische Teilstromdichte (Gl.316.1)
LK	Ladekurve
mC/cm^2	Millicoulomb/cm^2
a^{Q_O}	Lademenge der Deckschichtbildung [mC/cm^2]
k^{Q_O}	" " " reduktion [mC/cm^2]
Q_F	Faradaysche Lademenge
R	Gaskonstante
T	Temperatur
t	Zeit [sec]
z	Anzahl der bei einer Durchtrittsreaktion ausgetauschten Elektronen
α	anodischer Durchtrittsfaktor
ε	Potential der Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode
η	Überspannung
θ	Bedeckungsgrad
λ	Aktivierungsabstand
ν	Reaktionsordnung

Lebenslauf

Am 23. Januar 1937 wurde ich als dritter Sohn des Professors der Geographie Dr.Dr.Joachim H. Schultze und seiner Ehefrau Erna, geborene Gerlach, in Jena geboren.
Nach achtjährigem Besuch der Westschule kam ich 1951 auf den altsprachlichen Zweig der Adolf-Reichwein-Oberschule in Jena, an der ich 1955 die Reifeprüfung ablegte.
Im Wintersemester 1955 begann ich mein Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena. Mit meinen Eltern siedelte ich im folgenden Jahr nach Westberlin über und setzte an der Freien Universität das Chemiestudium fort, das ich im Februar 1962 mit dem Diplomexamen abschloß.
Meine Diplomarbeit über Kondensationsversuche mit Arsentrioxid habe ich bei Herrn Prof.Dr.Dr.h.c.Dr.h.c.I.N.Stranski im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem angefertigt. Nach dem Diplom begann ich bei Herrn Prof.Dr.K.J.Vetter am Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität die Arbeiten an der vorliegenden Dissertation. Als wissenschaftlicher Assistent war ich seit Februar 1962 von Herrn Prof.Vetter hauptsächlich mit dem Aufbau und der Durchführung des Physikalisch-Chemischen Praktikums betraut.

Druck: Omnia GmbH. Berlin 31. Hohenzollerndamm 174 Tel. 87 93 12